Über Sauerstoffperowskite mit d-Ionen unter besonderer Berücksichtigung der Edelmetalle

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard - Karls - Universität zu Tübingen

vorgelegt von
HANS-ULRICH SCHALLER
aus Stuttgart

1983

UNIV. LEIDEN

Über Sauerstoffperowskite mit d-Ionen unter besonderer Berücksichtigung der Edelmetalle

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard - Karls - Universität zu Tübingen

vorgelegt von
HANS-ULRICH SCHALLER
aus Stuttgart

1983

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Oktober 1983

Dekan:	Professor Dr. J. Strähle
1.Berichterstatter:	Professor Dr. S. Kemmler-Sack
2.Berichterstatter:	Professor Dr. J. Strähle

für Eva

Meiner verehrten Lehrerin,

Frau Professor Dr. Sibylle Kemmler-Sack,

danke ich herzlich
für die Überlassung des Themas, die Anleitung und das beständige Interesse am Werden der vorliegenden Arbeit verbunden mit wertvollen Anregungen und Diskussionen.

Frau R.Hüpper gilt mein Dank für die Anfertigung der Zählrohraufnahmen sowie Herrn Professor Dr. E.Lindner und Herrn G.Farag für die Messung der FIR-Spektren. Der Firma Daimler-Benz AG, Untertürkheim, insbesondere Herrn Dr. J.Abthoff, danke ich für die Durchführung der Aktivitätstests, ebenso Herrn Dr. Ziener bei der Firma Robert Bosch GmbH für die Leitfähigkeitsmessungen.

Stellvertretend für alle Kolleginnen und Kollegen möchte ich Frau A.Ehmann für die entgegenkommende Zusammenarbeit und die Pflege eines angenehmen Arbeitsklimas danken.

Die Stiftung Stipendienfonds des Verbands der Chemischen Industrie unterstützte diese Arbeit in dankenswerter Weise durch die Gewährung eines Stipendiums.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
1	Einleitung	1
2	Strukturen hexagonaler Perowskitvarianten .	2
2.1	Strukturaufbau	2
2.2	Beschreibung der Schichtfolge mit "h" und "c"	7
2.3	ZHDANOV-Notation	8
2.4	Strichdiagramme	9
3	$BaMO_{3-y}$ (M = Co, Ni)	13
3.1	Einleitung	13
3.2	Darstellung, Struktur und Analyse	16
3.2.1	Allgemeines	16
3.2.2	$BaCoO_{3-y}$	18
3.2.2.1	12H-Phase	18
3.2.2.2	2H-Phasen	20
3.2.3	$BaNiO_{3-y}$	23
3.3	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen .	25
4	System $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-y}$	29
4.1	Einleitung	29
4.2	Darstellung, Struktur und Analyse	30
4.2.1	Allgemeines	30
4.2.2	x = 0 ($BaIrO_3$)	38
4.2.3	x = 0,1 bis 0,25	39
4.2.4	x = 0,333 und 0,4 (6H-Phasenbereich)	40
4.2.5	x = 0,5 bis 0,7	43
4.2.6	x ≥ 0,8 (5H-Gebiet)	50
4.3	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen .	52
4.4	Intensitätsrechnungen	58
4.4.1	5H-$BaIr_{0,2}Co_{0,8}O_{2,80}$	58
4.4.2	12R-$BaIr_{0,5}Co_{0,5}O_3$	66

UNIV. LEIDEN BIBL.

Seite

4.4.3 10H-$BaIr_{0,3}Co_{0,7}O_{2,83}$ 76
4.5 Diskussion 85

5 System $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$ 93
5.1 Einleitung 93
5.2 Darstellung, Struktur und Analyse 93
5.2.1 Allgemeines 93
5.2.2 x = 0 bis 0,75 (6H- und 4H-Gebiet) 99
5.2.3 x ≥ 0,75 (5H-Phasen) 102
5.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen und spezifischer Widerstand 105
5.3.1 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen . 105
5.3.2 Vergleich mit den spezifischen Widerständen . 110
5.4 Diskussion 113

6 Verbindungen vom Typ $BaM_{0,2}Co_{0,8}O_{3-y}$ (M = Rh, Pd, Pt und Os) 118
6.1 Einleitung 118
6.2 Darstellung, Struktur und Analyse 118
6.2.1 $BaRh_{0,2}Co_{0,8}O_{3-y}$ 118
6.2.2 M = Pd, Pt und Os 120

7 System $BaRu_{1-x}Mn_xO_{3-y}$ 123
7.1 Einleitung 123
7.2 Darstellung, Struktur und Analyse 124
7.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen und spezifischer Widerstand 130
7.3.1 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen . 130
7.3.2 Vergleich mit den spezifischen Widerständen . 134
7.4 Diskussion 136

8 Präparate vom Typ $BaM_{0,9}Z_{0,1}O_3$ (M = Ru, Ir; Z = Mn, Fe, Co, Ni) 138
8.1 Einleitung 138
8.2 Darstellung, Struktur und Analyse 138
8.2.1 $BaRu_{0,9}Ni_{0,1}O_3$ 138

		Seite
8.2.2	$BaIr_{0,9}Z_{0,1}O_3$ (Z = Mn, Ni)	140
8.3	Diskussion	140
8.4	Weitere Untersuchungen im System $BaRu_{1-x}Ni_xO_{3-y}$	143
9	System $BaRu_{1-x}Ir_xO_3$	144
9.1	Darstellung, Struktur und Analyse	144
9.2	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen .	147
9.3	Diskussion	149
10	Untersuchungen im System $BaRu_{1-x}Rh_xO_3$ . . .	151
10.1	Ansätze mit metallischem Rhodium	151
10.2	Ansätze mit Rhodiumoxid	154
11	Untersuchungen im System $BaO-RuO_2-M_2O_5$ (M = Nb, Ta)	156
11.1	Einleitung	156
11.2	$Ba_4Ru_3MO_{12}$	156
11.3	"$Ba_4Ru_2M_2O_{12}$"	157
11.4	"$Ba_5RuM_3\square O_{15}$"	158
11.5	"$Ba_6Nb_2Ru_3\square O_{17}\square$" und "$Ba_9Nb_4Ru_3\square_2O_{25}\square_2$" .	159
12	Katalytische Abgasentgiftung	160
12.1	Allgemeines	160
12.2	Untersuchungen auf katalytische Aktivität . .	162
13	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen bei Temperaturen bis 500°C	166
14	Experimentelle Angaben	169
14.1	Ausgangsprodukte	169
14.2	Durchführung der Festkörperreaktionen	170
14.3	Röntgenographische Untersuchungen	171
14.3.1	Grundlagen	171
14.3.2	Aufnahmetechnik	172
14.4	Intensitätsberechnungen	173
14 5	Analysen	174
14.5.1	Bestimmung des Oxydationsgrads	174

Seite

14.5.2 Bariumbestimmung 176
14.6 Dichtebestimmung 176
14.7 Schwingungsspektroskopische Messungen 177
14.7.1 IR-spektroskopische Messungen 177
14.7.2 FIR-spektroskopische Messungen 178
14.7.3 Konstruktion einer heizbaren IR-Probenhalterung 178

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S . . . 180

1 Einleitung

Unter den Sauerstoffperowskiten der Übergangsmetallionen beanspruchen die edelmetallhaltigen Verbindungen ein besonderes Interesse, da sie gute katalytische bzw. elektrokatalytische Aktivität und eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen können. Ein Beispiel hierfür ist das im rhomboedrischen 9R-Typ kristallisierende, stöchiometrische $BaRuO_3$. Die unter Normalbedingungen meist sauerstoffdefizitären Perowskite mit 3d-Ionen $BaBO_{3-y}$ (B = Mn, Fe, Co, Ni) gehören dagegen zu den Halbleitern. Verbindungen, die sowohl Edelmetall- als auch 3d-Ionen enthalten, waren mit Ausnahme einiger im hexagonalen $BaTiO_3$-Typ kristallisierenden Oxide $Ba_3BM_2O_9$ [1-11] und Ba_2BIrO_6 [4,7,12] bzw. Verbindungen der Reihe $BaRu_{1-x}Mn_xO_3$ [1,13] nicht bekannt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung von Perowskiten mit Edelmetall- und 3d-Ionen am Beispiel der Systeme $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-y}$ und $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$; weiterhin sollten Verbindungen mit Rhodium, Palladium, Platin und Osmium ($BaM_{0,2}Co_{0,8}O_{3-y}$; M = Rh, Pd, Pt, Os) sowie Mangan und Nickel miteinbezogen werden. Ein weiterer Teil beschäftigt sich mit Untersuchungen in den Systemen $BaRu_{1-x}Ir_xO_3$ und $BaRu_{1-x}Rh_xO_3$ sowie mit Versuchen zum Ersatz von Ruthenium durch Niob und Tantal. Vorangestellt ist der Arbeit ein Kapitel über die Strukturen von hexagonalen Perowskitstapelvarianten.

Einige der Ergebnisse wurden bereits vor Beendigung der Arbeit publiziert. Folgende Veröffentlichungen liegen bisher vor:

a) H.-U. SCHALLER und S. KEMMLER-SACK
Über Ruthenium-Perowskite vom Typ Ba_2BRuO_6 und $Ba_3BRu_2O_9$ mit B = Indium, Rhodium
Z.Anorg.Allg.Chem. 473, 178-188 (1981)

b) U. TREIBER, S. KEMMLER-SACK, A. EHMANN, H.-U. SCHALLER, E. DÜRRSCHMIDT, I. THUMM und H. BADER
Über gemischtvalente Ruthenium-Perowskite $Ba_3B^{3+}Ru_2^{4,5+}O_9$ - zur katalytischen Aktivität von Sauerstoffperowskiten mit vier- und fünfwertigen Edelmetallen
Z.Anorg.Allg.Chem. 481, 143-152 (1981)

c) H.-U. SCHALLER und S. KEMMLER-SACK
Edelmetallperowskite mit 5H-Struktur
Naturwissenschaften 70, 143-144 (1983)

d) H.-U. SCHALLER und S. KEMMLER-SACK
System $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$
J.Less-Common Met. 96, 11 (1984)

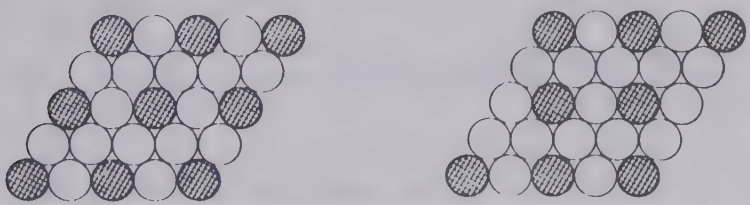
e) H.-U. SCHALLER, S. KEMMLER-SACK und A. EHMANN
System $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-y}$
J.Less-Common Met., im Druck

2. Strukturen hexagonaler Perowskitstapelvarianten

2.1 Strukturaufbau

Sauerstoffperowskite haben die allgemeine Zusammensetzung ABO_3. Die Strukturen der hexagonalen Perowskitstapelvarianten sollen am Beispiel der Verbindungen mit A = Ba gegenübergestellt werden. Ihr Aufbau läßt sich gut überblicken, wenn von dem Konzept der dichtesten Packung von BaO_3-Schichten ausgegangen wird.

Von den beiden möglichen, regelmäßigen Anordnungen von Barium und Sauerstoff innerhalb einer Schicht ist in Perowskiten diejenige mit der Anordnung I in Abb. 1 realisiert.



Anordnung: I (in Perowskiten) II

Abb. 1: Dichteste ebene Packung von Kugeln zweierlei Typs im Verhältnis 3:1 [14]
Schwarze Kugeln: Ba , weiße Kugeln: O

Die B-Atome besetzen die Zentren der allein von Sauerstoff gebildeten Oktaeder (KZ 6), die bei Stapelung der Schichten entstehen. Die restlichen 75 % der Oktaederlücken sind mit je zwei Barium- und vier Sauerstoff-Atomen koordiniert und bleiben unbesetzt.

Bei kubischer Schichtfolge (...ABCABC... ; ccp) sind die Metall-Sauerstoff-Oktaeder über Ecken miteinander verknüpft und bauen so das dreidimensionale Gerüst der (kubischen) Perowskit-Struktur auf, während sich bei hexagonaler Folge (...ABAB... ; hcp) parallel zur c-Achse der hexagonalen Elementarzelle Stränge flächenverknüpfter Oktaeder bilden ($BaNiO_3$-Struktur).

In Abb. 2 und 3 sind beide Bauprinzipien abgebildet.

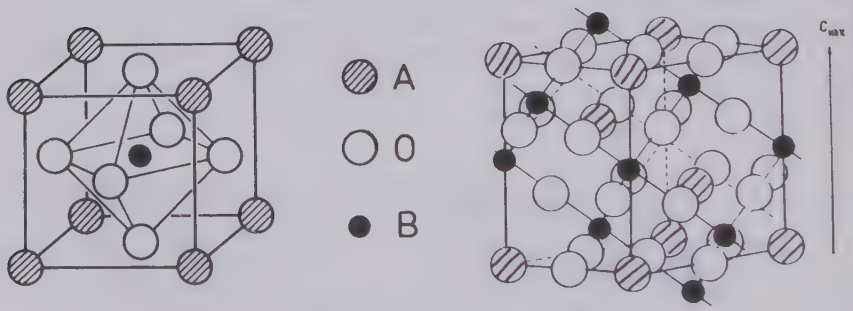


Abb. 2: Ideale Struktur des Perowskits ABO_3
a) kubische, b) hexagonale Aufstellung[x] (Abb. aus [12] bzw.[15])

---

x) Bei der hexagonalen Aufstellung eines kubischen Perowskits (drei BaO_3-Schichten) ergibt sich für das Achsenverhältnis $c_{hex.}/a_{hex.} = a_{kub.} \cdot \sqrt{3}/a_{kub.} \cdot \sqrt{2} = \sqrt{3/2} \sim 1{,}2247$. Abweichungen von diesem Wert werden nachfolgend als "hexagonale Deformation" bezeichnet.

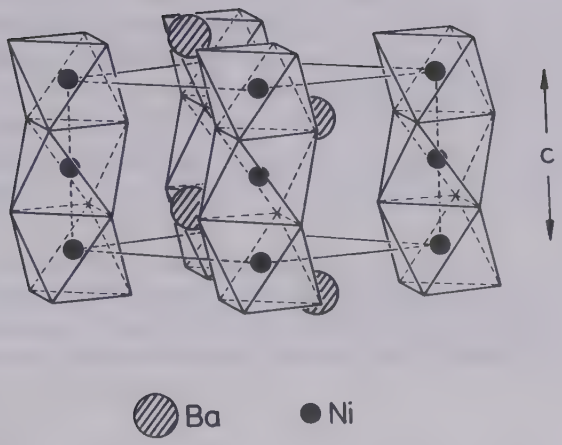


Abb. 3: Idealisierte $BaNiO_3$-Struktur (hexagonale Elementarzelle).
A = Ba , B = Ni ;
die Sauerstoffatome besetzen die Oktaederecken

Die Barium-Atome sind sowohl bei kubischer als auch hexagonaler Packung der BaO_3-Schichten von zwölf Sauerstoffatomen umgeben, sechs in derselben Schicht und jeweils drei in den beiden direkt benachbarten Schichten. In kubischen Folgen liegen die Barium-Atome kuboktaedrisch koordiniert vor, in hexagonal gepackten Schichten besitzen sie eine hexagonale 12-Koordination.

Einer der wesentlichen strukturellen Unterschiede besteht neben dem der Verknüpfungsart auch darin, daß im hexagonalen Fall Metallbindungen zur Überwindung der größeren Coulomb'schen Abstoßungskräfte denkbar sind.

Durch Variation der Schichtenfolge sowie durch Ordnungsphänomene beim Einbau verschiedener Übergangsmetalle auf die B-Plätze entsteht eine theoretisch unbegrenzte Anzahl

von Strukturtypen. Nachfolgende Tab. 1 vermittelt einen Eindruck von der mit steigender Schichtenzahl (pro hexagonaler Elementarzelle) rasch zunehmenden Anzahl der möglichen Stapelvarianten.

Tabelle 1: Anzahl der Stapelvarianten bei vorgegebener Schichtenzahl

Anzahl der Lagen pro hexagonaler Elementarzelle	Anzahl der unterschiedlichen Stapelvarianten
2	1
3	1 (kubischer Perowskit)
4	1
5	1
6	2
7	3
8	6
9	7
10	16
11	21
12	43

Die Stärke einer AO_3-Schicht (L) liegt für A = Ba gewöhnlich im Bereich von L = 2,25 bis 2,40 Å. Bei unbekannten $BaBO_3$-Strukturen, die sich hexagonal indizieren lassen, kann deshalb in vielen Fällen über eine Division von c durch die zu erwartende ungefähre Schichtdicke L auf die Anzahl der BaO_3-Schichten innerhalb einer Elementarzelle geschlossen werden.

Eine erste Zusammenstellung, die einige realisierte Mischungen zwischer kubischer und hexagonal dichtester Pakkung ausführlich beschreibt, ist in [12] zu finden.

Zur Unterscheidung der Symmetrie von hexagonalen Stapelvarianten wird üblicherweise den Summenformeln eine Zahl mit einem der Großbuchstaben L, H, C oder R vorangestellt. Sie gibt die Anzahl der BaO_3-Schichten entlang der c-Achse bei hexagonaler Aufstellung wieder. Bei unbekanntem Gittertyp steht L für Schicht (layer). Hexagonale Gittersymmetrie wird mit H, kubische mit C und rhomboedrische mit R symbolisiert.

Eine Fülle neuer hexagonaler Perowskitstapelvarianten ist seither präpariert und beschrieben worden, wobei zur Beschreibung der Schichtenfolge hauptsächlich folgende Schreibweisen gängig sind:

2.2 Beschreibung der Schichtfolge mit "h" und "c"

Hat eine Schicht Nachbarlagen, die unterschiedlichen Typs sind, z.B. B in ABC oder CBA, erhält sie die Bezeichnung "c" für "kubisch". Der Buchstabe "h" wird verwendet, um eine Lage bei Nachbarschichten gleichen Typs als "hexagonal" zu kennzeichnen (z.B. A in BAB oder CAC).

Beispiel:
Schichtfolge : A B C A C B C B A B A
Kennzeichnung: h c c h c h h c h h

Der Vorteil dieser Schreibweise besteht darin, daß sich die Art der Oktaederverknüpfung in der betrachteten Schicht direkt ablesen läßt: Eine h-Schicht zeigt Flächen-, eine c-Schicht Eckenverknüpfung an.

2.3 ZHDANOV-Notation

Ausgehend von der Schichtensequenz wird ein Übergang in der Richtung A → B, B → C oder C → A mit "+" gekennzeichnet, z.B. $A^{+}B^{+}C^{+}A$, während ein Wechsel in die umgekehrte Richtung, also A → C, C → B oder B → A ein "-"-Symbol erhält, z.B. $A^{-}C^{-}B^{-}A$. Danach wird die Anzahl gleicher Vorzeichen, die in ununterbrochener Reihe hintereinander stehen, notiert.

Beispiel: Es liegt dieselbe 10-Schichtenstruktur wie unter 2.2 mit der Schichtfolge

	A	B	C	A	C	B	C	B	A	B	A vor
	(0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	0.) Schicht
Vorzeichen:		+	+	+	-	-	+	-	-	+	-

Zahl der zusammenhängenden gleichen Vorzeichen:
3 "+"-Zeichen, 2 "-"-Zeichen, 1 "+", 2 "-", 1 "+", 1 "-".
Nach ZHDANOV [16] - nach ihm ist diese Art der Notation benannt - ist eine solche Zuordnung für eine vorgegebene Schichtfolge charakteristisch. Die Struktur des vorstehenden Beispiels erhält das Symbol 4,2,2,1, wobei Kommata bei einstelligen Zahlen weggelassen werden können: 4221.

Die Schreibweise besitzt einen einfachen mathematischen Zusammenhang zum Bravais-Gittertyp, erleichtert die Bestimmung der Atomkoordinaten [17] und bietet direkte Möglichkeiten zur Bestimmung der Raumgruppe und Periodizität [16]. Runde Klammern weisen auf ein Symmetriezentrum, senkrechte Striche auf eine Spiegelebene hin.
Eine ausführliche Übersicht über Stapelvarianten, ihrer Symmetrie und weitere Zusammenhänge ist in der ZHDANOV-Schreibweise in [17] enthalten.

2.4 Strichdiagramme

In Abb. 4 sind Ausschnitte des Beugungsdiagramms bei $Cu_{K\alpha}$-Strahlung von solchen Strukturen als Strichdiagramme aufgezeichnet, die von den verschiedenen, in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verbindungen angenommen werden. Die Linienhöhe entspricht dem Reflexmaximum, zur Abschätzung der Winkelverschiebung bei Röntgenaufnahmen isotyper Verbindungen sind die zum Reflexmuster gehörenden Gitterkonstanten mitangegeben. Die abgebildeten Diagramme wurden bei folgenden Verbindungen registriert:

2H: $BaCoO_{2,85}$ (TT[x])-Modifikation; Tab. 5)

4H: $BaRu_{0,9}Co_{0,1}O_3$ (Tab. 9)

5H: $BaIr_{0,2}Co_{0,8}O_{2,80}$ (Tab. 12)

6H(hcchcc): $BaIr_{0,667}Co_{0,333}O_3$ (Tab. 8)

6H(hhhchc): $BaMnO_3$ (Tab. 26)

9R: $BaRuO_3$ (Tab. 25)

10H: $BaIr_{0,3}Co_{0,7}O_{2,83}$ (Tab. 10)

12R: $BaIr_{0,5}Co_{0,5}O_3$ (Tab. 15)

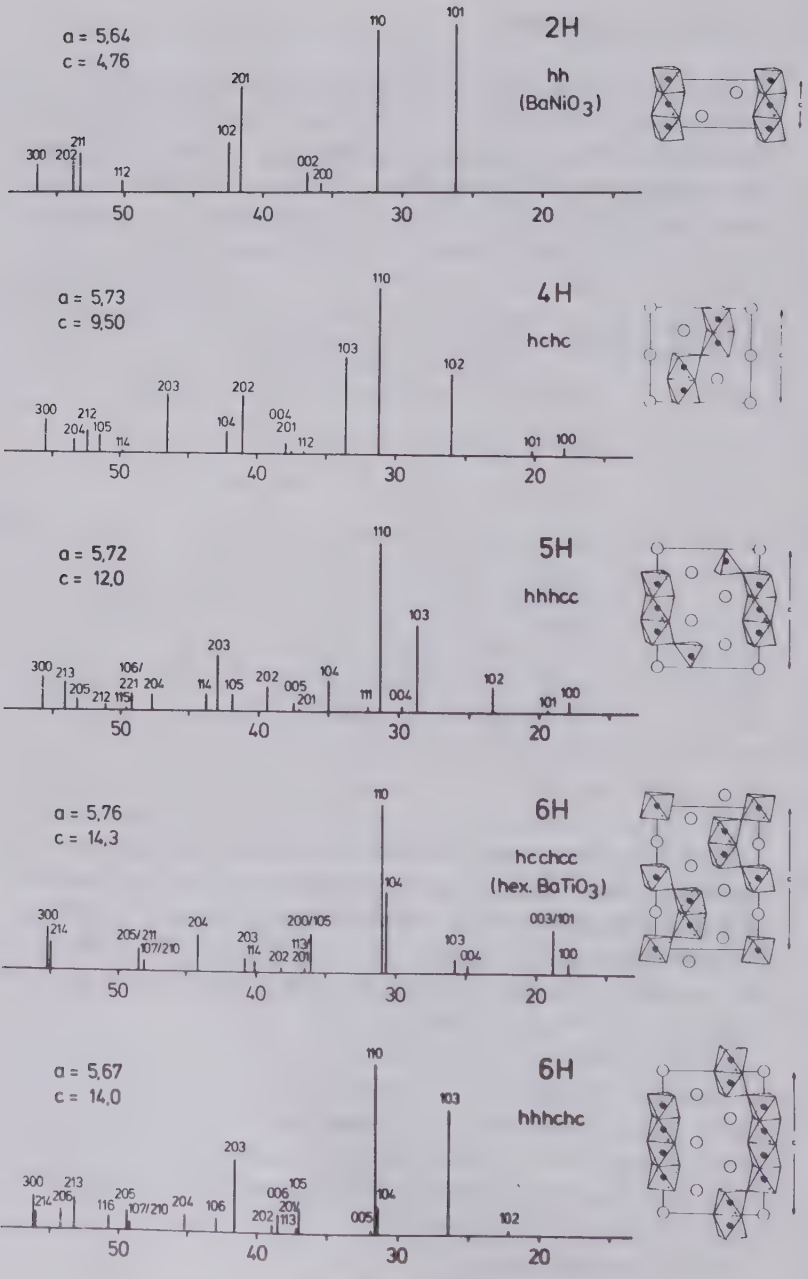
12H: $BaCoO_{2,47}$ (Tab. 4)

Interferenzen vor dem 100- und nach dem 300-Reflex blieben unberücksichtigt. Die Stapelfolge der hexagonalen Stapelvarianten wird anhand eines mitabgebildeten idealisierten Schnitts durch die (110)-Ebene der hexagonalen Elementarzelle anschaulich gemacht. Indizierbeispiele für die einzelnen Strukturtypen sind in den in Klammern angegebenen Tabellen (s.o.) zu finden.

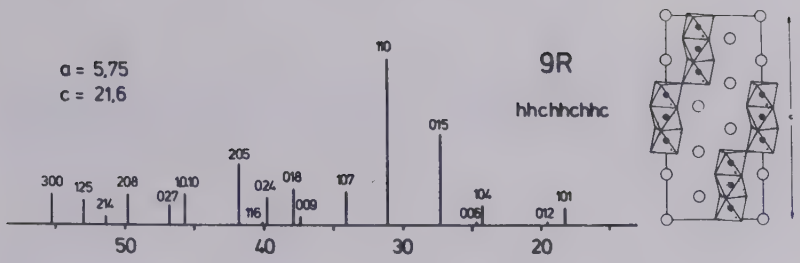
Anhand der angegebenen Reflexmuster ist bei entsprechender Vorsicht eine rasche Identifikation von auftretenden Phasen bei systematischen Untersuchungen möglich. Gleichzeitig wird aber auch deutlich, daß unter ungünstigen Umständen die

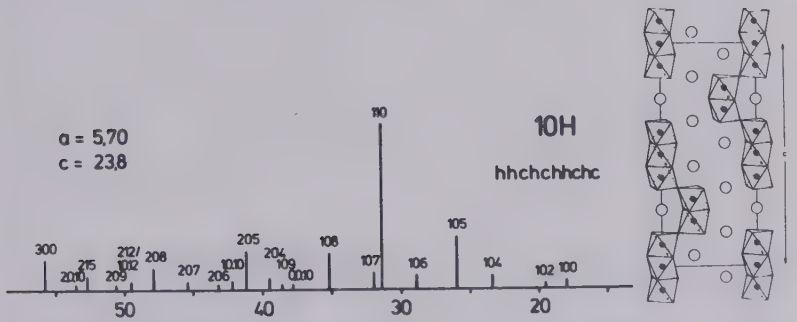
---

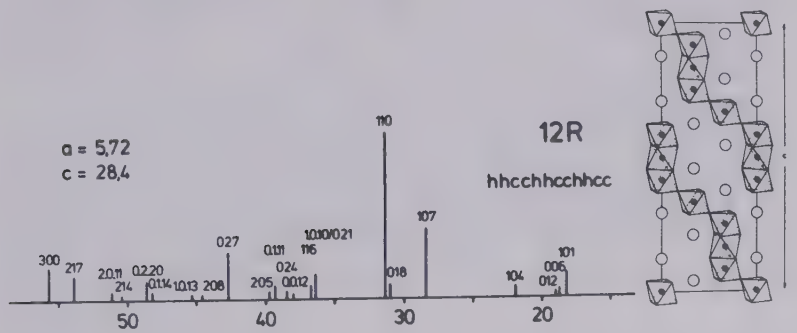
x) TT = Tieftemperatur

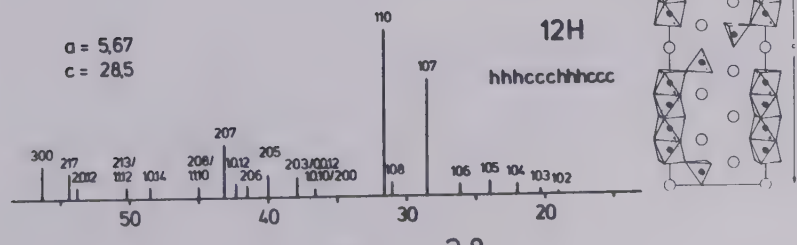

a = 5,64
c = 4,76
2H
hh
(BaNiO3)
a = 5,73
c = 9,50
4H
hchc
a = 5,72
c = 12,0
5H
hhhcc
a = 5,76
c = 14,3
6H
hcchcc
(hex. BaTiO3)
a = 5,67
c = 14,0
6H
hhhchc
50
40
30
20

29


a = 5,75
c = 21,6
9R
hhchhchhc
110
015
205
300
125
208
10.10
027
024
018
107
214
116
009
104
006
101
012
50
40
30
20


a = 5,70
c = 23,8
10H
hhchchhchc
110
105
300
205
204
108
212/
1012
208
109
107
106
104
102
100
215
2010
209
207
206
1010
0210
50
40
30
20


a = 5,72
c = 28,4
12R
hhcchhcchhcc
110
107
027
0.10.10.21
0.11.1
116
024
300
217
20.11
214
0.2.20
0.11.4
10.13
208
205
0.0.12
018
104
101
006
012
50
40
30
20


a = 5,67
c = 28,5
12H
hhhcccchhhccc
110
107
207
300
217
2012
213/
1112
1014
208/
1110
10.12
205
206
203/0012
10.10/200
108
106
105
104
103
102
50
40
30
20

29

Feststellung von geringen Anteilen an Verunreinigungen erschwert sein kann, so z.B. bei 4H-Phasenresten innerhalb einer 6H-Struktur, oder wenig 5H-Typ innerhalb eines 10H-Musters.

Bildunterschrift zu Abb. 4 (s. Seite 10 und 11)

Strichdiagramme (Gitterkonstanten in Å) und idealisierte Schnitte durch die (110)-Ebene hexagonaler Perowskitstapelvarianten.
Weiße Kugeln: Ba, schwarze Kugeln: Übergangsmetall.
Die Sauerstoffatome besetzen die Oktaederecken. Die Winkelmarken beziehen sich auf $Cu_{K\alpha}$-Strahlung.
Für die 5H- und 12H-Struktur ist die festgestellte Ordnung von Fehlstellen im Sauerstoffgitter im Schnittbild symbolisiert.

3 $BaMO_{3-y}$ (M = Co, Ni)

3.1 Einleitung

Ein stöchiometrischer Co-Perowskit $BaCoO_3$ läßt sich allein unter Sauerstoffdruck erhalten und kristallisiert in einer 2H-Struktur. Einkristalluntersuchungen an 2H-$BaCoO_3$ ergaben das Vorliegen der Sequenz $(h)_2$ in der R.G. $P6_3/mmc$ ($BaNiO_3$-Struktur, s. Abb. 3 und 4, [18,19]).

An der Luft dargestellte Barium-Kobalt-Mischoxide mit Ba/Co = 1:1 enthalten stets ein temperaturabhängiges Sauerstoffdefizit.

Bei Reaktionstemperaturen bis 721°C entsteht der 2H-Typ [20,21]. Davon getrennt durch eine scharfe Diskontinuität in den Gitterkonstanten bilden sich im Temperaturbereich von 771 - 884°C Phasen mit 2H-verwandten Strukturen, die neben den 2H-Interferenzen zusätzliche schwache Reflexe aufweisen. Für die monokline [22] bzw. - abhängig vom Sauerstoffgehalt - orthorhombische [21] Überstruktur wird eine Teilordnung bei Temperaturen über 740°C verantwortlich gemacht. Die Gitterkonstanten erweisen sich als abhängig von der Reaktionstemperatur bzw. dem Sauerstoffdefizit, wobei nicht entschieden werden konnte, ob es sich um Mischkristalle oder eine Serie diskreter, geordneter Phasen handelt.

Der 2H-Typ wandelt sich zwischen 890° und 925°C in eine zweite Phase mit 12H-Struktur [21,23] und oberhalb 925°C in den Brownmillerit-Typ um [22,23].

Die Strukturdaten und weitere, der vorgefundenen Literatur entnommene Details zu den 2H- und 12H-Phasen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2 : Literaturübersicht über 2H- und 12H-$BaCoO_{3-y}$ (Gitterkonstanten in Å)

Struktur	a	c	3-y	Darstellungsbedingungen Endtemperatur/Atmosphäre	Anmerkungen	Quelle
2H	5,640	4,753	2,95	900°/Sauerstoffdruck	T_{max}=1200°/Luft	[20]
	5,645(3)	4,752(3)	3 x)	Schmelze/Sauerstoffdruck	Einkristall	[18]
	5,649	4,760	3 x)	Schmelze/Sauerstoffdruck	Einkristall	[19]
	560 pm	487 pm	3	600°/Sauerstoffdruck		[24]
	5,59	4,82	2,85	250°/Luft	T_{max}=680°	[20]
	5,648	4,756		300°-350°/Sauerstoffstrom	T_{max}=600°/Luft	
	5,661	4,718	~2,82	721°/Luft		
Pseudo-2H	5,707	4,527	~2,77	771°/Luft	zusätzliche schwache Linien bei d=1,97 Å (≙2θ=46,1°) und d=1,54 Å (≙2θ=60°); Lage temperaturabhängig	[21]
	5,707	4,522		814°/Luft		
	5,707	4,504	~2,73	838°/Luft		
	5,707	4,478	~2,66	884°/Luft		
12H	5,664	28,496		907°/Luft		[21]
	5,67	28,65	2,43	900°/Sauerstoffdruck	T_{max}=1200°/Luft	[22]
	5,67(1)	28,545(6)	2,61(4)	905°/Luft	ca.7% 2H-Phasenanteile	[23]

x) Es werden keine Analysendaten mitgeteilt. Bei einer Gegenüberstellung von 2H-Gitterkonstanten und Sauerstoffgehalt erscheint es zweifelhaft, daß die in [18] und [19] beschriebenen Einkristalle ein vollständiges Aniongitter besitzen.

Die Struktur von 12H-$BaCoO_{2,6}$ wurde durch hochauflösende Elektronenmikroskopie [23,25] und Neutronenbeugung [23] aufgeklärt. Es liegt die Sequenz $(hhhccc)_2$ mit der R.G. $P6_3/mmc$ vor; der überwiegende Teil der Anionenfehlstellen ist geordnet, so daß sich für einen Teil des Kobalts die Sauerstoffkoordination von oktaedrisch nach tetraedrisch erniedrigt (vgl. 12H-Strukturbild in Abb. 4).

Bei Anwendung von Sauerstoffdruck bei 900°C wurden die Polytypen $BaCoO_{3-y}$ mit zwei Schichten ($3,0 > 3-y > 2,85$), sieben Schichten ($2,575 > 3-y > 2,52$), zwölf Schichten ($2,49 > 3-y > 2,43$) und 15 Schichten ($2,23 > 3-y > 2,10$), sowie eine orthorhombische Phase $BaCoO_{2,07}$ und $BaCoO_2$ identifiziert [22]. Abgesehen von $BaCoO_2$ handelt es sich bei allen Verbindungen um Perowskitstapelvarianten, deren Strukturen bis auf 2H-$BaCoO_3$ [18]und 12H-$BaCoO_{2,6}$ [23] unbekannt sind.

Da die reine Ba-Co-Verbindung in nachfolgenden Untersuchungsserien mehrfach als Reihenendglied auftaucht, wurden zu Vergleichszwecken und für bisher nicht durchgeführte schwingungsspektroskopische Untersuchungen mehrere Präparate bei verschiedenen Temperaturen dargestellt und untersucht.

Verbindungen der Zusammensetzung $BaNiO_{3-y}$ werden in der Literatur mehrfach beschrieben [19-21,26-31]. Nach einer Arbeit von KRISCHNER et al. mit zusammenfassendem Charakter sind neben stöchiometrischem 2H-$BaNiO_3$ (Sequenz (hh) vgl. Abb. 3 und 4, $a = 5,631 \pm 0,002$ Å, $c = 4,808 \pm 0,002$ Å [29]); Einkristalluntersuchungen unter [19,30]) und $BaNiO_2$ (rhombisch: $a = 5,735 \pm 0,005$ Å, $b = 9,190 \pm 0,005$ Å, $c = 4,755 \pm 0,005$ Å) Verbindungen mit nur schwachem ($0,005 \leq y \leq 0,1$) und stärkerem Sauerstoffdefizit ($0,27 \leq y \leq 0,45$) bekannt. Die Zusammensetzung ist abhängig vom Sauerstoffdruck und der angewendeten Darstellungstemperatur. Beugungsreflexe von $BaNiO_{2,55-2,73}$ lassen sich näherungsweise hexagonal mit $a = 5,705 \pm 0,01$ Å und

$c = 4{,}335 \pm 0{,}005$ Å (bei $y = 0{,}27$) bzw. $a = 5{,}705 \pm 0{,}01$ Å und $c = 4{,}311 \pm 0{,}005$ Å ($y = 0{,}45$) indizieren. Der Versuch einer vollständigen Indizierung von $BaNiO_{2,73}$ gelang mit $a\sqrt{3}$ (= 9,85 Å) und 3c (= 13,0 Å) [29]. Für den neuen Satz von Reflexen gilt dann die Rhomboederbedingung $-h+k+l = 3n$. In einem weiteren Ansatz soll das bisher noch nicht bekannte schwingungsspektroskopische Verhalten untersucht werden.

3.2 Darstellung, Struktur und Analyse

3.2.1 Allgemeines

Für die jeweils ca. 1/200 molaren Ansätze wurde das in einer Achatreibschale sorgfältig verriebene Gemisch aus $BaCO_3$ und Co-Pulver bzw. $NiCO_3$ in Tiegeln aus Sinterkorund an der Luft umgesetzt, nach Entnahme aus dem Ofen an der Luft abgekühlt, der Verlauf der Reaktion röntgenographisch verfolgt, und vor einem weiteren Glühen erneut fein verrieben (vgl. 14.2).

Die Gitterkonstanten und Analysendaten finden sich in Tabelle 3. Der Ba-Gehalt (s. 14.5.2) fällt jeweils in den Fehlerbereich des unter Berücksichtigung des analytisch festgestellten Sauerstoffdefizits berechneten Wertes. Die für 2H-TT-$BaCoO_{2,85}$ bestimmte Pyknometerdichte von 6,08 g/cm^3 liegt nahe bei dem für zwei Formeleinheiten berechneten Wert (6,14 g/cm^3) (s. 14.6).

Aus den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen geht hervor, daß keines der Präparate CO_3- oder OH-Gruppen bzw. H_2O enthielt.

Tabelle 3 : Gitterkonstanten (in Å), M-M-Abstände, Oxydationsgrad Ox, Sauerstoff- und Bariumgehalt (in %) von $BaCoO_{3-y}$-Phasen und $BaNiO_{3-y}$

	Struktur	Phase	a	c	M-M-Abstand	Ox	3-y	Ba gef.	Ba ber.
$BaCoO_{3-y}$:	12H		5,665(3)	28,52(2)	2,41-2,45 [23]	2,94	2,47	57,8	58,25[a]
	Pseudo-2H	A	5,712(3)	4,506(5)	2,25[b]	3,46	2,73	57,2	57,24[a]
		B	5,712(3)	4,475(5)	2,24[b]	3,43	2,71	57,1	57,31[a]
		C	5,705(3)	4,525(5)	2,26[b]				
	2H	TT	5,638(3)	4,757(5)	2,38[b]	3,71	2,85	56,5	56,78[a]
$BaNiO_{3-y}$:	(Pseudo-)2H		5,715(3)	4,335(5)	2,17[b]	3,35	2,67	57,8	57,52[a]

a) Unter Berücksichtigung des analytisch festgestellten Sauerstoffdefizits berechnet.

b) Berechnet aus c/2.

3.2.2 $BaCoO_{3-y}$

3.2.2.1 12H-Phase

Unter folgenden Reaktionsbedingungen konnte die 12H-Phase homogen als schwarzes Pulver erhalten werden: 11 h 650°, 19 h 700°, 23 h, 43 h, 42 h, 89 h und 44 h bei 750°, 114 h 800°, 66 h 88 h und 19 h 900°.

Im Unterschied zu den 2H-Phasen ist im Röntgendiagramm bei höheren Winkelmarken eine deutliche $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung vorhanden. Die relativ lange Glühzeit bei 700-800°C erwies sich als vorteilhaft, da ein zweiter Ansatz nach 6 Tagen bei Temperaturen um 900-1000°C wegen breiter und schwächerer Reflexe ein weniger gut aufgelöstes 12H-Beugungsmuster zeigte.

Ein Versuch, die Brownmillerit-Struktur nach den Angaben von [24] (24 h 1100°C, Luft) aus Co_2O_3 und $BaCO_3$ direkt bei 1100°C zu erhalten, schlug fehl. Der Ansatz war geschmolzen und hatte das Probenschiff glasiert.

Ein schrittweises Aufheizen - unterbrochen durch mehrmaliges Verreiben - führte ab 1000°C zu immer noch stark gesinterten Präparaten, deren Zählrohraufnahme im wesentlichen aber nur breite Interferenzen der 12H-Struktur zeigte.

Ein Vergleich der Daten aus Tab. 2 und Tab. 3 liefert für die dargestellte 12H-Phase, abgesehen von dem Sauerstoffgehalt, der in [23] deutlich zu hoch ausfällt, eine befriedigende Übereinstimmung mit den Literaturwerten.

Zum Vergleich und aus Gründen der Vollständigkeit steht in Tab. 4 die Indizierung von 12H-$BaCoO_{2,47}$.
Das zugehörige Strichdiagramm ist in Abb. 4 zu finden.

Tabelle 4 : Röntgeninterferenzen von 12H-$BaCoO_{2,47}$
Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung
hexagonal: a = 5,665(3) Å; c = 28,52(2) Å

Int.	2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber.	hkl
sss	19,11	276	276 $\bar{\alpha}$	102
sss	20,34	312	313 $\bar{\alpha}$	103
ss	21,96	363	364 $\bar{\alpha}$	104
s	23,91	429	430 $\bar{\alpha}$	105
s	26,10	510	510 $\bar{\alpha}$	106
st	28,51	606	605 $\bar{\alpha}$	107
s	31,01	715	714 $\bar{\alpha}$	108
sst	31,56	740	741 $\bar{\alpha}$	110
s-ss[x)]	36,51	981	978 $\bar{\alpha}$	1.0.10
			988 $\bar{\alpha}$	200
m-s	37,87	1053	1050 α_1	0.0.12
			1052 α_1	203
s	37,95	1057	1056 α_2	0.0.12
			1057 α_2	203
m-s	40,00	1170	1170 $\bar{\alpha}$	205
s-ss	41,45	1252	1251 $\bar{\alpha}$	206
s	42,25	1299	1299 $\bar{\alpha}$	1.0.12
st	43,05	1346	1346 $\bar{\alpha}$	207
s	44,84	1455	1455 $\bar{\alpha}$	208
s	45,08	1469	1469 α_1	1.1.10
s	45,21	1477	1476 α_2	
s	48,40	1680	1676 α_1	1.0.14
s-ss	48,51	1688	1684 α_2	
sss	48,96	1717	1718 $\bar{\alpha}$	2.0.10
s	50,09	1792	1790 α_1	1.1.12
			1791 α_1	213
s-ss	50,22	1801	1799 α_2	1.1.12
			1800 α_2	213

Fortsetzung Tabelle 4:

Int.	2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	ber.	hkl
m-s	53,68	2039	2036 α_1	2.0.12
s	53,80	2047	2046 α_2	
m	54,31	2083	2083 α_1	217
m-s	54,46	2094	2093 α_2	
m	56,20	2219	2218 α_1	300
m-s	56,34	2229	2230 α_2	

x) breit

3.2.2.2 2H-Phasen

Auf den Röntgenaufnahmen der bei Reaktionstemperaturen zwischen 700 und 800°C gebildeten Phasen treten - wie unter [21] beschrieben - neben dem typischen 2H-Reflexmuster weitere schwächere Interferenzen auf, die eine Vergrößerung der Zelle bedingen und Ordnungserscheinungen anzeigen dürften.

Im folgenden werden Zellen dieses Typs mit Pseudo-2H bezeichnet und untereinander mit A, B und C unterschieden.

Typ A fiel nach 40 und 189 h bei 750°C und 92 h bei 800°C ebenso wie alle weiteren 2H-Produkte als schwarzes Pulver an.

Ein zweites Präparat B mit Glühzeiten von 2 x 20 h und 24 h bei ca. 800°C ergab zu A eine Abweichung im c-Wert, der sich nach weiterem 17-stündigem Glühen bei 700°C nochmals veränderte (Phase C).

Neben den Gitterkonstanten zeigen die Anzahl und Lage der Überstrukturreflexe eine Abhängigkeit von der Darstellungstemperatur, was - entsprechend der Vermutungen von NEGAS und ROTH [21] - auf das Vorliegen unterschiedlicher Ordnungsvarianten hindeutet. Die hier bestimmten Zellabmessungen liegen nahe bei den Werten unter [21] (s. Tab. 2 und 3), wobei zu berücksichtigen ist, daß sich ungenaue Temperaturführung und unterschiedliche Abkühlmethoden neben nicht abzuschätzenden kinetischen Effekten deutlich auf die Struktur, insbesondere auf die Zellkonstante c auswirken.

Bei anschließendem Glühen von Pseudo-2H(C) (185 h, 42 h und 67 h) bei 600°C waren die ursprünglichen Reflexe zugunsten einer neuen 2H-Phase weitgehend verschwunden, wurden aber nach 22 h bei 650°C nochmals dominant (mit a = 5,697(5) Å; c = 4,525(5) Å ; etwas breite Reflexe), bis dann schließlich nach 43 h und 96 h bei 530°C die Tieftemperatur-Modifikation 2H-TT homogen vorlag.

Der deutliche Unterschied in den Lagen der Beugungsinterferenzen des Pseudo-2H(C)- und 2H-TT-Typs erleichterte die röntgenographische Verfolgung der Umwandlung.

Gegenüber den Pseudo-2H-Phasen ist ein starker Abfall von a und ein Anstieg von c charakteristisch, gleichzeitig steigt der Oxydationsgrad auf +3,71 an.

Mit der C-Phase waren - in Übereinstimmung mit der Literatur [21] - auch die zusätzlichen, 2H-phasenfremden schwachen Überstrukturreflexe verschwunden.

Die hexagonale Indizierung von 2H-TT-$BaCoO_{3-y}$ steht in Tabelle 5. Das dazu gehörende Strichdiagramm ist in Abb. 4 zu finden. Sowohl die 2H- als auch die Pseudo-2H-Phasen von $BaCoO_{3-y}$ zeigen ausnahmslos breite Reflexe ohne $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung.
Die 2H-Gitterkonstanten stehen in guter Übereinstimmung mit den Literaturangaben (s. Tab. 2 und Tab. 3).

Tabelle 5 : Röntgeninterferenzen von 2H-$BaCoO_{2,85}$ (530°C)
Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung
hexagonal: a = 5,638(3) Å; c = 4,757(5) Å

Int.	2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber.	hkl
sst	26,17	513	512	101
sst	31,76	749	748	110
ss	36,83	998	997	200
s	37,82	1050	1050	002
st	41,58	1260	1260	201
m	42,26	1299	1300	102
ss	50,17	1797	1798	112
m-s	53,26	2009	2008	211
m-s	53,79	2046	2048	202
s	56,54	2243	2243	300
s-ss	61,46	2611	2613	103
s	63,83	2795	2795	212
s	66,32	2992	2991	220
s-ss	70,86	3361	3361	203
s-ss	72,58	3503	3503	311
sss[x)]	78,94	4041	4042	222
sss[x)]	79,65	4105	4108	213
ss[x)]	~81,5	~4261	4251	401
			4291	312
ss[x)]	~89,8	~4983	4950	114
			4999	321

x) breit

Das bei der Herstellung der 2H-TT-Phase röntgenographisch beobachtete Verhalten des Präparats zeigt, daß die Umwandlung 2H-TT ⇄ Pseudo-2H(C) reversibel ist. Beide 2H-Typen können durch geeignete Temperaturwahl (ca. 650°C) nebeneinander erhalten werden. Demzufolge existiert zwischen den Pseudo-2H- und der 2H-TT-Modifikation des $BaCoO_{3-y}$ eine Mischungslücke.

Von echter Polymorphie kann wegen der Unterschiede in der Stöchiometrie nicht gesprochen werden.

3.2.2 $BaNiO_{3-y}$

Nach je 17 Tagen bei 650° und 750°C, sowie 10 Tagen bei 900°C zeigte das mit dem Ofen auf Zimmertemperatur abgekühlte, schwarze Ni-Präparat röntgenographisch ein bis auf schwache, breite Linien in der Umgebung von $2\theta = 27°$ (101-Reflex) und 43° einheitliches 2H-Reflexmuster ($a = 5{,}721(5)$ Å; $c = 4{,}338(5)$ Å). Nach weiterem 15-tägigem Glühen bei 700°C - das Präparat wurde wiederum erst dem erkalteten Ofen entnommen - war eine deutliche Veränderung des Beugungsdiagramms zu erkennen. Die stärkeren Reflexe sind unter Zugrundelegung einer 2H-Struktur mit $a = 5{,}578(5)$ Å und $c = 4{,}845(5)$ Å indizierbar. Bis auf einen sehr schwachen Reflex bei $2\theta = 62{,}9°$ gelingt eine vollständige Indizierung nach Multiplikation von a mit $\sqrt{3}$. Der Versuch, Homogenität durch weiteres Glühen zu erzielen, führte nach 12 Tagen 750°C (an der Luft abgeschreckt) abermals zu einer vollständigen Umwandlung des Präparats, dessen Beugungsdiagramm große Ähnlichkeit zu dem zuerst beobachteten besitzt. Alle stärkeren Interferenzen zeigen die typische Reflexabfolge einer 2H-Struktur ($a = 5{,}715(3)$ Å; $c = 4{,}335(5)$ Å; vgl. Abb. 4) mit schwacher $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung bei höheren Winkelmarken. Daneben sind eine Reihe

schwacher Linien erkennbar. Aufgrund der guten Übereinstimmung der gefundenen 2H-Gitterkonstanten mit denen von $BaNiO_{2,73}$ aus [29] ist anzunehmen, daß sie in Analogie zu einigen $BaCoO_{3-y}$- [21] und $BaNiO_{3-y}$-Phasen [21,29] einer Verzerrung der 2H-Struktur zuzurechnen sind. Der festgestellte Oxydationsgrad liegt mit Ox = 3,35 ($BaNiO_{2,67}$) ebenfalls nahe bei dem Literaturwert (Ox = 3,46 ; $BaNiO_{2,73}$ [29]). Weitere Versuche zur Indizierung oder Homogenisierung wurden deshalb nicht unternommen.

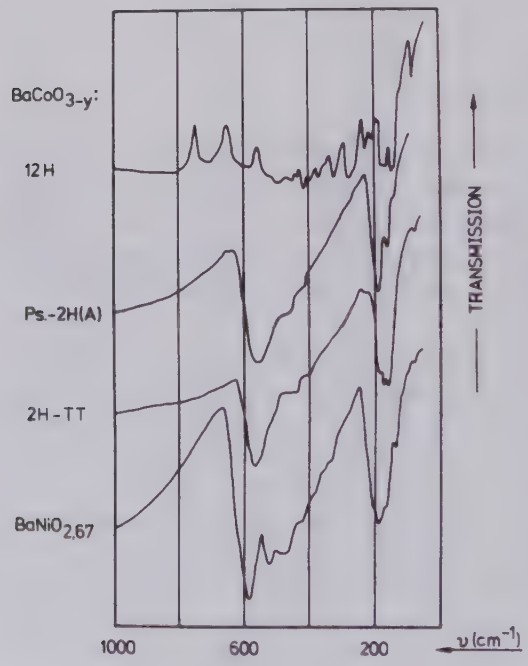


Abb. 5: IR/FIR-Spektren von $BaCoO_{3-y}$-Phasen und $BaNiO_{2,67}$

3.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen sind geeignet, zwischen Isolatoren bzw. Halbleitern mit einer geringen Zahl an freien Elektronen und Festkörpern mit hoher Konzentration an freien Elektronen zu unterscheiden, da letztere im gesamten IR eine kontinuierliche Absorption zeigen [32-36].

In Übereinstimmung mit den für die $BaCoO_{3-y}$-Phasen und $BaNiO_3$ ermittelten Leitfähigkeitsdaten (12H-$BaCoO_{2,43}$: $\sigma = 0{,}264\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$; 2H-$BaCoO_{2,95}$: $\sigma = 2{,}22\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ [22]/; $BaNiO_3$: $\varrho \approx 10^4\,\Omega\,cm$ [29]; $\varrho > 10^8\,\Omega\,cm$ [19]) geht aus den in Abb. 5 dargestellten Spektren der 12H-, Pseudo-2H(A)- und 2H-TT-Phasen von $BaCoO_{3-y}$ und 2H-$BaNiO_{2,67}$ hervor, daß die Konzentration an freien Elektronen jeweils kleiner ist. Dasselbe trifft auf Pseudo-2H(C)-$BaCoO_{3-y}$ zu, dessen Spektrum mit dem der abgebildeten A-Phase praktisch identisch ist. Auf eine Wiedergabe wurde deshalb verzichtet.

Wie Tab. 3 zeigt, weisen die M-M-Abstände innerhalb der Kristallgitter deutliche Unterschiede auf, wobei sie jedesmal - zum Teil beträchtlich - unter dem Wert für das reine Co- bzw. Ni-Metallgitter (Co - Co : 2,5 Å; Ni - Ni : 2,5 Å [14], S.984) liegen. Dennoch scheinen sie ebensowenig wie die unterschiedliche mittlere Wertigkeit von Co und Ni in den Systemen $BaCoO_{3-y}$ und $BaNiO_{3-y}$ einen wesentlichen Einfluß auf die Anzahl der freien Elektronen und damit auf die Leitfähigkeit auszuüben.

Für den 12H-Typ mit Fehlstellenordnung $BaCoO_{2,83} \equiv Ba_{12}Co_{12}O_{34}\square_2$ führt die Faktorgruppenanalyse [37] mit den Atomlagen unter [23] (Ba in 2a, 2x4f und 2d, Co in 2x4f und 4e, O in 4f, 2x12k und 6h; R.G. $P6_3/mmc \triangleq D^4_{6h}$, Nr. 194) auf insgesamt 174 irreduzible Darstellungen (k=0):

$$\Gamma_{tot} = 11A_{1g} + 3A_{2g} + 12B_{1g} + 2B_{2g} + 13E_{1g} + 15E_{2g} + 2A_{1u} + 3B_{1u} + 12B_{2u} + 16E_{1u} + 14E_{2u} \cdot$$

Nach Abzug der akustischen Gitterschwingungen sowie der Translationen
($2A_{1g} + 3B_{1g} + 2E_{1g} + 5A_{2u} + 3B_{2u} + 5E_{1u} + 3E_{2u}$) verbleiben folgende Schwingungen innerhalb des $Co_{12}O_{34}$-Gerüsts

$$\Gamma_{Co_{12}O_{34}} = 9A_{1g}(R) + 3A_{2g}(ia) + 9B_{1g}(ia) + 2B_{2g}(ia) + 11E_{1g}(R) + 12E_{2g}(R) + 2A_{1u}(ia) + 8A_{2u}(IR) + 3B_{1u}(ia) + 9B_{2u}(ia) + 11E_{1u}(IR) + 11E_{2u}(ia)$$

Für das Co/O-Gerüst sind danach 19 IR-aktive Schwingungen möglich, was die starke Strukturierung des Spektrums erklärt.

Im Spektrum von 12H-$BaCoO_{2,47}$ sind insgesamt Banden bzw. -gruppen bei 710 st, 625 sh, 595 m, 530 sh, 490 s, 450 s, 435 m, 415 s, 390 m, 370 m, 345 sh, 320 s, 275 s, 260 sh, 225 w, 205 w, 170 m, 140 m, 120 sh und 80 s cm^{-1} zu finden (sh = Schulter, s = stark, m = mittel, w = schwach).

In den IR-Spektren lassen sich bei Abwesenheit von Kopplungen die A-Translationen von den Okaederschwingungen separieren, da sie charakteristische Frequenzen darstellen und in ähnliche Bereiche fallen. Für A = Ba liegen die Translationen in den Perowskiten $A_2BB'O_6$ im Gebiet von 100 - 150 cm^{-1} [38]. Die im Spektrum von 12H-$BaCoO_{2,47}$ auftretende niederfrequente, deutlich abgesetzte Bandengruppe mit Schwerpunkt bei ~ 150 cm^{-1} könnte damit den Ba-Translationen entsprechen. Allerdings lassen sich aufgrund der hohen Bandenzahlen Kopplungen zwischen Translationen und energiearmen Gerüstschwingungen gleicher Rasse nicht ausschließen.

12H-$BaCoO_{3-y}$ ist bislang der einzige Vertreter einer 12-Schichtenstruktur mit der Sequenz $(hhhccc)_2$. Nach [23] liegt eine Teilordnung von Sauerstoffehlstellen vor, so daß sich für einen Teil des Kobalts die Sauerstoffkoordination von oktaedrisch nach tetraedrisch erniedrigt (s. auch Abb. 4). Die IR/FIR-Spektren dieser hexagonalen Perowskit-Stapelvariante, insbesondere die hochfrequente, isolierte Bande bei 710 cm^{-1}, verdienen - wie sich im Lauf der weiteren Untersuchungen in vorliegender Arbeit zeigt - ein besonderes Interesse (s. 4.5 und 5.3.1, bzw. [39,40]).

Für einen 2H-Typ ABO_3 (R.G. $P6_3/mmc$; A in 2d; B in 2a; O in 6h) liefert die Faktorgruppenanalyse [37] für k = 0 insgesamt 30 irreduzible Darstellungen

$$\Gamma_{tot} = A_{1g} + A_{2g} + 2B_{1g} + E_{1g} + 3E_{2g} + 3A_{2u} + B_{1u} + 2B_{2u} + 4E_{1u} + 2E_{2u} .$$

Nach Abzug der akustischen Gitterschwingungen sowie der Translationen ($B_{1g} + E_{2g} + 2A_{2u} + 2E_{1u}$) verbleiben innerhalb des BO_3-Oktaedergerüsts folgende Schwingungen

$$\Gamma_{BO_3} = A_{1g}(R) + A_{2g}(ia) + B_{1g}(ia) + E_{1g}(R) + 2E_{2g}(R) + A_{2u}(IR) + B_{1u}(ia) + 2B_{2u}(ia) + 2E_{1u}(IR) + 2E_{2u}(ia) .$$

Unter der Annahme einer statistischen Verteilung des Sauerstoffdefizits sind danach innerhalb des B/O-Gerüsts 3 IR-aktive Schwingungen zu erwarten.

Im Bereich der Oktaederschwingungen von Pseudo-2H(A)-$BaCoO_{3-y}$ erscheint eine starke Bande mit Schwerpunkt bei 550 cm^{-1}, die auf der frequenzarmen Seite von einem breiten, schwach strukturierten schleppenden Anstieg (Schulter bei $\sim$ 460 cm^{-1} und $\sim$ 410 cm^{-1}) begleitet wird. Weitere Absorptionen liegen im Gebiet der Translationsschwingungen bei 190 cm^{-1} (stark), 160 cm^{-1} (mittel) und 140 cm^{-1} (schwache Schulter).

Im Vergleich zum 2H (A)-Spektrum ist die stärkste Absorption im IR-Spektrum der 2H-TT-Phase bei ~ 565 cm^{-1} etwas schlanker, ebenfalls vorhandene Schultern auf der frequenzarmen Seite sind zwar deutlicher ausgeprägt, erscheinen aber intensitätsschwächer (440 cm^{-1} und 390 cm^{-1}). Der Schwerpunkt einer schlecht aufgelösten Gruppe von Translationsbanden liegt bei 175 cm^{-1}.

Somit unterscheiden sich die IR-Spektren der Pseudo-2H- und 2H-Phasen von $BaCoO_{3-y}$ nur wenig. Im Bereich der Co/O-Gerüstschwingungen lassen sich jeweils 3 Banden erkennen, wie die Faktorgruppenanalyse für den 2H-Typ ABO_3 fordert.

Im Spektrum von $BaNiO_{2,67}$ wird im Bereich der Oktaederschwingungen eine Gruppe mit Absorptionsmaxima bei 580 , 520 und 480 (breit) cm^{-1} von einem breiten, schwach strukturierten Anstieg auf der energiearmen Seite begleitet. Im niederfrequenten Gebiet der Ba-Translationen erscheint ein Maximum bei 185 cm^{-1} mit Schultern bei 205 , 165 , 145 (mittel) und 115 cm^{-1}. Eine schwache Bande bei 75 cm^{-1} ist nicht eindeutig zuzuordnen (evtl. gerätebedingt).

4 System $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-y}$

4.1 Einleitung

Die Struktur von $BaIrO_3$ wurde nach der vorliegenden Literatur bereits mehrfach untersucht: DONOHUE et al. [1] weisen auf eine enge Verwandtschaft mit dem 9-Schichtentyp von 9R-$BaRuO_3$ (Sequenz $(hhc)_3$; rhomboedrisch, s.Abb. 4) hin. Durch Verdopplung der Gitterkonstante in c-Richtung von 22,2 Å auf 44,4 Å waren auch fast alle schwachen Reflexe zu indizieren (a = 5,76 Å), wobei Einkristalluntersuchungen zeigen, daß die wahre Symmetrie niedriger als hexagonal ist.

Von RODI und BABEL wurde früher schon ebenfalls eine 18-Schichtenstruktur angenommen (c = 44,5 Å) [41].

Unter Zuhilfenahme hochauflösender Elektronenmikroskopie lassen jüngere Untersuchungen [42] auf das Vorliegen eines Zweiphasengemisches schließen: nebeneinander liegen Domänen einer 4-Schichtenstruktur mit der Schichtfolge $(hc)_2$, wie sie auch als Hochdruckmodifikation von $BaRuO_3$ anzutreffen ist([43], s. auch Tab. 29), und von einem 9-Schichtentyp vor, wobei für letzteren die hexagonale Schichtfolge (2)3(1)3 (≙ hchcchhcc) vorgeschlagen wird (a = 5,80 Å; c = 22,15 Å). Bei 1400°C ist weiterhin eine HT-Phase mit a = 11,8 Å, b = 20,4 Å und c = 21,2 Å beständig.

Nach KOMER und MACHIN [44] bildet sich eine 18-Schichten- (a = 576,4 pm; c = 4426 pm) sowie eine 4-Schichten-Phase (a = 575,4 pm; c = 974,1 pm); letztere entsteht unter Druck und wandelt sich unter Normalbedingungen in den 9-Schichtentyp um.

CHAMBERLAND et al. geben für $BaIrO_3$ bei Darstellungstemperaturen unter 900°C die hexagonalen Konstanten a = 5,725(1) Å und c = 10,423(7) Å, die auf einen 4H-Typ

schließen lassen, und über 900°C wiederum den 18-Schichtentyp an (a = 5,76 Å; c = 42,31 Å).

$Ba_3CoIr_2O_9$ kristallisiert in der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur (Sequenz $(hcc)_2$, s. Abb. 4; a = $5,76_3$ Å, c = $14,3_0$ Å) mit geordneter Verteilung der Co- und Ir-Kationen über die Oktaederpositionen: zwei Ir_2O_9-Gruppen sind über CoO_6-Einzeloktaeder verbrückt [11,46] (R.G. $P6_3/mmc$).

Für $BaCoO_{3-y}$ können in Abhängigkeit von der Temperatur mehrere Phasen mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt unter Normalbedingungen erhalten werden: im unteren Temperaturbereich treten Varianten einer 2H-Struktur, bei 900°C ein 12-Schichtentyp mit der Sequenz $(hhhccc)_2$ (R.G. $P6_3/mmc$) auf (s. 3.2.2).

4.2 Darstellung, Struktur und Analyse

4.2.1 Allgemeines

Zur Darstellung der Perowskite des Typs $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-y}$ wurde das in einer Achatreibschale innig verriebene stöchiometrische Gemisch aus $BaCO_3$, Ir- und Co-Pulver an der Luft in Korundschiffchen (vgl. 14.2) während mehrerer Heizperioden erhitzt, dazwischen bei Maximaltemperatur dem Ofen entnommen, erneut fein verrieben und der Fortgang der Reaktion röntgenographisch verfolgt.

Zur Untersuchung der Phasenverhältnisse im System $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-y}$ erwies es sich als notwendig, über die anfangs ausgewählten Zusammensetzungen (x = 0; 0,333; 0,5; 0,667; 0,8) hinaus weitere Zwischenglieder der Reihe unter Einbeziehung der bereits gewonnenen Kenntnisse zu präparieren, oder auch wegen Polymorphieerscheinungen die Zusammensetzungen mit x = 0,5; 0,6; 0,667 und 0,7 nochmals anzusetzen.

Schließlich lagen die nachfolgend beschriebenen Präparate mit x = 0; 0,1; 0,2; 0,25; 0,333; 0,4; 0,5 (2x); 0,667 (2x); 0,7 (2x); 0,8; 0,9 und 0,98 vor.

Sämtliche Produkte fielen nach den in Tab. 6 angegebenen Glühbedingungen als schwarzes Pulver, die mit steigender Temperatur und zunehmendem Co-Gehalt leicht bis mäßig stark gesintert waren, an.

Homogen konnten die Präparate mit x = 0,333; 0,4; 0,5 (2x); 0,6 (HT)[x)]; 0,667 (2x); 0,7 (2x); 0,8 und 0,9 erhalten werden.
Gewichtskontrollen bei Zusammensetzungen mit 0,4; 0,5; 0,8 und 0,98 ergaben nach Abschluß der anfänglichen Zersetzungsreaktionen Verluste von höchstens 3 bis 5 mg (bei einem Ansatz von ca. 1,5 g) pro Glühperiode, die jedoch keiner Komponente analytisch zugeordnet werden konnten.

Bis auf eine Ausnahme (x = 0,25) blieben die Glühverluste insgesamt unter 1% der Gesamtmenge.

In Abb. 6 sind die Phasenverhältnisse im System $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-y}$ in Abhängigkeit von x und der Temperatur in Kreissegment-Schreibweise symbolisiert. Die Verweilzeiten bei den angegebenen Temperaturen stehen in Tab. 6. Das Diagramm gibt die ungefähren Phasenverhältnisse wieder wie sie bei aufsteigender Glühtemperatur durchlaufen werden. Die ursprünglich erhaltenen Phasenverhältnisse sind nach einer Temperaturerhöhung durch anschließendes Abkühlen in der Regel nicht reproduzierbar. Eine unterschiedliche Vorbehandlung kann ebenfalls deutliche Einflüsse haben. Das Mengenverhältnis bei mehrphasigen Zwischenstufen wurde aus der relativen Höhe der charakteristischen Reflexe im Winkelbereich von $2\theta = 25^\circ$ bis 35° grob geschätzt. Bei unklaren Phasenverhältnissen erfolgte eine zusätzliche Registrierung weiterer Interferenzen.

---

x) HT = Hochtemperaturmodifikation

Tabelle 6 : Glühzeiten (in h) und -temperaturen im System $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$

x	900°C	1000°C	1050°C	1100°C	1200°C	1300°C
O(HT(2))	(9+11)	8				11
O(TT)	15h 500, 1h 750, (18+142+22)h 500, 21h 550, 65h 600, (20+66)h 650, (92+79+143)h 500°C					
0,1	(19+25)	66	(16+48)	17		18
0,2 ii)g)	wie x = 0,1					
0,25	23	2x23		22	14	20
0,333	16	30		25	16	
0,4 g)	24	2x23		3,5	(18+3+14)	im Anschluß daran s. nächste Zeile
	(22+50)	24		5+3,5		
0,5(TT)	23	2x23 , dann 39h bei 850°C				
0,5(HT)	16	19	24	25		
0,6(TT)i)	116+19+20) , dann 44h bei 820°C und 82h bei 600°C , dann s. nächste Zeile					
		13	23 , dann (52+38)h 1070 und 69h 900°C			
0,6(HT)	23	(2x23+41)		20		
0,667(TT)	16	(30+22)				

Fortsetzung Tabelle 6 :

x	900°C	1000°C	1050°C	1100°C	1200°C	1300°C
0,667(HT)	(20+25)	(66+16)	28	17	(5+6)	
0,7(TT)	23	(22+23)		(3,5+5)		
0,7(HT)					(1+5+2)	
0,8 g)	15+26+20	(2,5+4,5)				
0,9	(19+25)	66				
0,98 ii)g)	23	22+23		3,5 , dann 2x23h 1000 und 41h 850°C		

i) leicht ii) stark inhomogen g) Gewichtskontrollen

Abhängig vom Ir/Co-Verhältnis und der Darstellungstemperatur sind mit wachsendem Co-Gehalt folgende Phasen existent (vgl. Abb. 6): 6H (Sequenz $(hcc)_2$, 12R Sequenz $(hhcc)_3$), 4H $(hc)_2$, 10H $(hchhc)_2$) und 5H (Sequenz hhccc). Idealisierte Schnittbilder der auftretenden Strukturen sind in Abb. 4 zu finden.

Die Gitterkonstanten und Analysendaten (vgl. 14.5 und 14.6) der nachfolgend näher beschriebenen, homogenen Präparate im System $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-y}$ stehen in Tab. 7, wobei die Werte für das leicht inhomogene Präparat mit $x = 0,6$ ebenfalls aufgeführt wurden.

Die berechneten Dichten stehen mit den gefundenen im Rahmen der Fehlergrenze in guter Übereinstimmung; die Abweichungen bewegen sich um 0,8 bis 2,5 % unter dem theoretischen Wert.

Die Bariumanalysen fallen mit Differenzen von maximal 0,4 % ebenfalls zufriedenstellend aus.

Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen zeigten, daß keines der Präparate CO_3- oder OH-Gruppen bzw. H_2O enthielt.

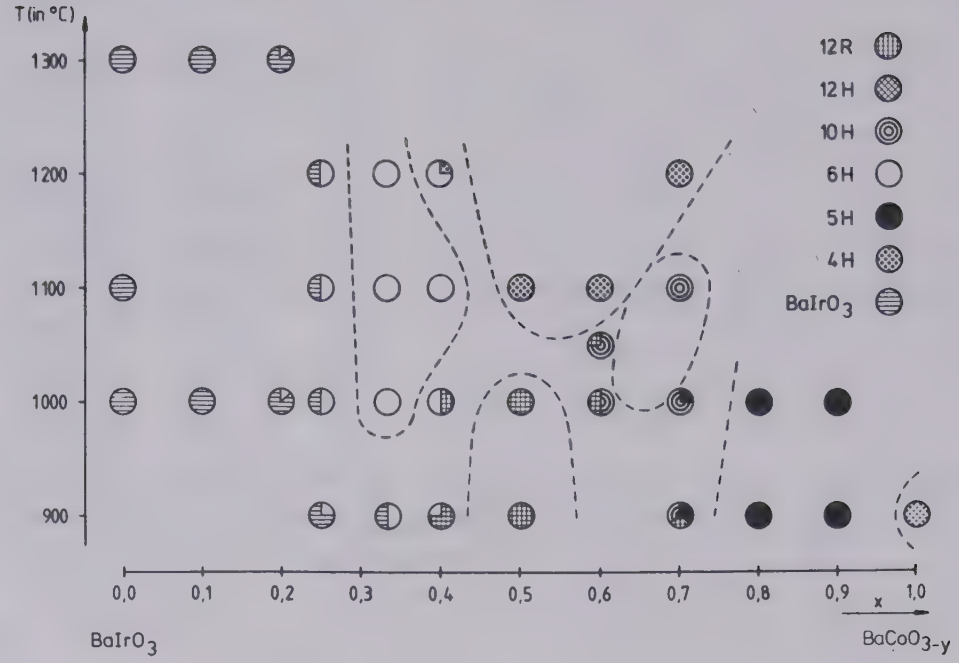


Abb. 6: Existenzbereiche hexagonaler Perowskitstapelvarianten im System $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-y}$ in Abhängigkeit von x und der Temperatur

Tabelle 7 : Gitterkonstanten (in Å), hexagonale Deformation (3L/a), Dichtewerte und Analysendaten für das System $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-y}$

x	a	c	Struktur	L	3L/a[c]	ϱ (g/cm³) gef.	ber.	$\overline{Ox}$	3-y	Ba (%) gef.	ber.
0,0(1300°C)	5,750(10)	28,25(5)	Pseudo-9R	2,472	1,290	8,77	8,86	+3,97	2,99	36,5	36,38
0,0(500°C)	5,732(5)	5,246(5)	Pseudo-2H	2,623	1,373	8,19	8,40	+4,00	3,00	36,8	36,38
0,25[d]	5,76 (1)	14,29(2)	6H	2,382	1,24						
0,333	5,763(3)	14,30(1)	6H	2,383	1,241	7,87(5)	8,07	+3,97	2,99	41,3	41,23
0,4	5,749(5)	14,23(2)	6H	2,372	1,238	7,84(5)	7,93	+3,94	2,97	42,4	42,36
0,5(TT)	5,721(3)	28,41(2)	12R	2,368	1,241	7,59(5)	7,69	+3,95	2,98	44,2	44,17
0,5(HT)	5,721(3)	9,532(5)	4H	2,383	1,250	7,42(5)	7,60[a]	+3,79	2,90	44,3	44,41[a]
0,6[e]	5,723(5)	28,46(3)	12R	2,372	1,243						
	5,713(3)	23,83(2)	10H	2,383	1,251			3,82	2,91	46,2	46,38[a]
0,6	5,703(3)	9,475(5)	4H	2,369	1,246	7,29(5)	7,37[a]	+3,80	2,90	46,4	46,40[a]
0,667(TT)	5,706(3)	23,81(2)	10H	2,381	1,252		7,10[a]	+3,79	2,90	47,6	47,85[a]
0,667(HT)	5,692(3)	9,443(5)	4H	2,361	1,244	7,02(5)	7,20[a]	+3,80	2,90	47,9	47,84[a]
0,7(TT)	5,702(3)	23,79(2)	10H	2,397	1,261	6,80(5)	6,98[a]	+3,65	2,83	49,0	48,80[a]

Fortsetzung Tabelle 7 :

x	a	c	Struktur	L	3L/a[c]	ϱ (g/cm^3) gef.	ϱ (g/cm^3) ber.	$\overline{Ox}$	3-y	Ba (%) gef.	Ba (%) ber.
0,7(HT)	5,687(3)	9,440(5)	4H	2,360	1,245	7,00(5)	7,09[a]	+3,76	2,88	48,6	48,65[a]
0,8	5,718(3)	11,985(10)	5H	2,398	1,258	6,39(5)	6,54[a]	+3,59	2,80	51,7	51,32[a]
0,9	5,693(3)	11,955(10)	5H	2,392	1,260	6,20(5)	6,25[a]	+3,38	2,69	54,2	54,36[a]
1,0	5,665(3)	28,52(2)	12H	2,377	1,259		5,93[a]	+2,94	2,47	57,8	58,25[a]
1,0	5,712(3)	4,506(5)	Pseudo-2H(A)	2,253	1,183		6,26[a]	+3,46	2,73	57,2	57,24[a]
1,0[b]	5,638(3)	4,757(5)	2H	2,379	1,266	6,08(5)	6,14[a]	+3,71	2,86	56,5	56,78[a]

a) unter Berücksichtigung des analytisch ermittelten Sauerstoffdefizits berechnet

b) weitere $BaCoO_{3-y}$-Typen s. unter 3.2.2

c) kubischer Perowskit: 1,2247

d) inhomogen

e) mehrphasig, Hauptanteil: 10H

4.2.2 x = 0 ($BaIrO_3$)

Versuche zur Darstellung von $BaIrO_3$ in einem Temperaturbereich von 800 - 1300°C ergaben ein stets identisches, jedoch im Vergleich zu 9R-$BaRuO_3$ linienreicheres Röntgendiagramm, dessen stärkere Reflexe unter Zugrundelegung einer 9R-Struktur mit a = 5,750(10); c = 22,25(5) Å indizierbar sind, wobei jedoch eine größere Fehlerschranke zugelassen werden muß, da an die Stelle einzelner Reflexe in der Mehrzahl der Fälle Reflexgruppen treten. Eine vollständige Indizierung gelingt bei Annahme einer Symmetrieerniedrigung nach mindestens monoklin oder triklin; eine Entscheidung kann jedoch aus Pulveraufnahmen nicht getroffen werden. Dagegen erlaubt die Verdopplung von c gegenüber 9R nur eine Teilindizierung, allerdings lassen sich bei Wahl dieser größeren Zelle weitere schwächere Reflexe bzw. Reflexgruppen zuordnen. Indizierversuche unter der Annahme eines Gemischs aus einer 4H- und 9H-Struktur blieben dagegen erfolglos. Gegen das Vorliegen einer 9H-Struktur spricht, daß bei Aufhebung der Rhomboederbedingung nur wenige der zahlreichen zusätzlichen Reflexe unterkommen. Im Unterschied zu der von GAI et al. angeführten, bei 1400°C dargestellten HT-Phase (HT(1)) wird das zwischen 800 und 1300°C erhaltene $BaIrO_3$ im folgenden mit HT(2) bezeichnet. Der Oxydationsgrad liegt für HT(2)-$BaIrO_3$ unabhängig von der angewendeten Reaktionstemperatur bei etwa +4 (900°C: +3,99; 1300°C: +3,97). Die am 1300°C-Präparat bestimmte Pyknometerdichte von 8,77 g/cm^3 fällt in den Fehlerbereich des mit den 9R-Gitterkonstanten berechneten Werts (8,86 g/cm^3).
Nachfolgendes Glühen bei tiefen Temperaturen (234h bei 600°C und 144h bei 750°C) ergab keine Veränderungen im Röntgendiagramm und in den Schwingungsspektren.

Bei Darstellungstemperaturen ≤ 700°C wurde die Bildung einer zweiten $BaIrO_3$-Modifikation beobachtet[x)], die sich

---

x) Für die Überlassung der Untersuchungsergebnisse sei Frau A.Ehmann herzlich gedankt.

bereits bei 750°C irreversibel zugunsten von HT(2)-$BaIrO_3$ zu zersetzen begann. In gleicher Weise wie bei anderen TT-Stapelvarianten besteht das Röntgendiagramm aus breiten Reflexen ohne $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung; alle stärkeren Interferenzen zeigen die typische Reflexabfolge einer 2H-Struktur vgl. Abb. 4; (a = 5,732(5); c = 5,246(5) Å). Daneben sind eine Reihe sehr schwacher Linien sowie ein Reflex mittlerer Intensität bei $2\theta = 44,4°$ zu erkennen; dieser läßt sich ebenso wie die Mehrzahl der schwachen Interferenzen bei Vergrößern von a um den Faktor $\sqrt{3}$ indizieren, so daß in Analogie zu einigen $BaCoO_{3-y}$- ([21]; sowie unten) bzw. $BaNiO_{3-y}$-Phasen [21,29] das Vorliegen einer gestörten 2H-Struktur anzunehmen ist. Anzeichen für die Bildung einer 4H-Phase wurden in keinem der zahlreichen untersuchten Ansätze gefunden. In TT-$BaIrO_3$ liegt die Oxydationsstufe des Iridiums bei +4,00; die Pyknometerdichte (8,19 g/cm^3) fällt in den Fehlerbereich des berechneten Werts (8,40 g/cm^3).

4.2.3 x = 0,1 bis 0,25

Versuche, in HT(2)-$BaIrO_3$ im Temperaturbereich von 900° bis 1200°C das Iridium durch Kobalt zu ersetzen, schlugen fehl.

Nach Abschluß der anfänglichen Zersetzungs- und Oxydationsreaktionen liegt für x = 0,1 praktisch dasselbe Beugungsmuster wie für $BaIrO_3$ vor, d.h. im wesentlichen Reflexe einer 9-Schichtenstruktur.
An diesem Bild ändert sich auch bei Verdopplung des Co-Gehalts (x = 0,2) nur soviel, daß schwache Linien einer 6-Schichtenstruktur hinzukommen. Eine Temperaturabhängigkeit der Phasenanteile ist nicht zu beobachten. Bei Temperaturen über 1300°C setzten, erkennbar an vielen zusätzlichen Linien im Röntgendiagramm, Zersetzungsreaktionen ein.

Ein Präparat mit etwas höherem Co-Anteil (x = 0,25) zeigte beim Übergang von 900°C zu höheren Glühtemperaturen eine starke Zunahme des 6H-Phasenanteils.
Bei 1200°C waren aber noch deutliche Reste der $BaIrO_3$-Phase vorhanden.
Eine Indizierung der hexagonalen 6H-Reflexe gelang mit a = 5,76(1) Å und c = 14,29(2) Å.
Bei Anwendung hoher Temperaturen (1300°C) zersetzte sich das Präparat, erkennbar an einem starken Gewichtsverlust (ca. 150 mg ≙ 10 % der Einwaage) und einer sehr starken Sinterung.
Allgemein waren bei den vorstehenden Ansätzen mit steigender Temperatur zunehmende Sintereffekte zu beobachten.

4.2.4 x = 0,333 und 0,4 (6H-Phasenbereich)

Die Verbindung $BaCo_{0,333}Ir_{0,667}O_3$ (x = 0,333) wurde bereits in [9] beschrieben. Es handelt sich um einen Perowskit mit hexagonaler $BaTiO_3$-Struktur, Schichtfolge $(hcc)_2$.
Wie die Intensitätsrechnung an analogen Verbindungen und der Vergleich der zugehörigen IR/FIR-Spektren zeigt, setzt sich das Gitter aus Ir_2O_9-Doppeloktaedern zusammen, die untereinander über isolierte CoO_6-Einzeloktaeder verbrückt sind (s. Abb. 4).
Die angegebenen Gitterkonstanten a = $5,76_3$ Å und c = $14,3_0$Å entsprechen den hier gefundenen.
Die zugehörige Indizierung zeigt Tab. 8; das in Abb. 4 wiedergegebene Strichdiagramm bezieht sich ebenfalls auf diese Verbindung. Die Oxydationsgradbestimmung weist auf ein vollständig besetztes Anionengitter hin (Ox = 3,97 ; vgl. 14.5.1). Glühtemperaturen über 1000°C verbesserten den Kristallisationsgrad, so daß eine deutliche $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung bei höheren Winkeln vorlag.
Im Röntgendiagramm wird nach einer Glühperiode bei 1200°C keine Bildung einer weiteren (HT-) Phase beobachtet. Auf

der Co-reichen Seite ist nur eine geringe Phasenbreite feststellbar.

Die Glühbedingungen für x = 0,4 in Tab. 6 weisen bereits darauf hin, daß sich ein weiterer Einbau von Kobalt in die 6H-Struktur als relativ schwierig erwies.
Bis zu Temperaturen bei 1000°C zeigte das Zählrohrspektrum neben nur schwachen 6H-Reflexen breite und schlecht aufgelöste Beugungsreflexe einer - wie aus der Untersuchung der Co-reicheren Nachbarphase (x = 0,5) hervorgeht (s.u.) - 12R-Struktur, die erst bei Temperaturen über 1100°C vollständig zugunsten der 6H-Struktur zum Verschwinden gebracht werden konnten. Eine Auswertung des gesamten Röntgenspektrums ergab aber bereits das Vorliegen von Spuren einer 4H-Phase, erkenntlich an Reflexen bei $2\theta \sim 46{,}5^{\circ}$ (hkl = 203) und bei $2\theta \sim 33{,}5^{\circ}$ (hkl = 103). Letzterer war nur an einer Verbreiterung des schwachen 112-Reflexes der 6H-Phase an fast derselben Stelle zu erkennen. Alle anderen starken 4H-Reflexe lagen unglücklicherweise an Stellen von breiten 6H-Interferenzen (vgl. dazu in Abb. 4 die Strichdiagramme der 4H- und 6H-Phasen), wodurch ihre Anwesenheit nicht erkennbar war.

Durch nachfolgendes Glühen bei 900° bis 1000°C verschwanden zwar die 4H-Anzeichen, dafür zeigten sich aber neu entstehende 12R-Reflexe, die erst durch kurzzeitiges Tempern bei 1200°C wieder verschwanden. Wegen der hohen Linienbreite bei fehlender $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung sind die Werte der 6H-Gitterkonstanten für x = 0,4 (a = 5,749(5) Å und c = 14,23(2) Å) etwas ungenau, aber dennoch deutlich kleiner als für x = 0,333. Die Oxydationsgradbestimmung ergab ein höchstens sehr geringes Sauerstoffdefizit (Ox = 3,94).

Tabelle 8 : Röntgeninterferenzen von 6H-$BaIr_{0,667}Co_{0,333}$
Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung
hexagonal: a = 5,763(3) Å; c = 14,30(1) Å

Int.	2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber.	hkl
ss	12,32	115	116 $\bar{\alpha}$	002
s	17,72	237	239 $\bar{\alpha}$	100
m	18,79	266	262 $\bar{\alpha}$	003
			268 $\bar{\alpha}$	101
ss	21,68	354	355 $\bar{\alpha}$	102
s-ss	24,88	464	465 $\bar{\alpha}$	004
s	25,82	499	500 $\bar{\alpha}$	103
st	30,74	703	703 $\bar{\alpha}$	104
sst	31,00	714	716 $\bar{\alpha}$	110
ss	33,49	830	832 $\bar{\alpha}$	112
s-ss	35,95	952	954 $\bar{\alpha}$	200
m-st	36,15	963	963 α_1	105
m	36,23	967	968 α_2	
ss	36,50	981	977 $\bar{\alpha}$	113
			983 $\bar{\alpha}$	201
sss	37,70	1044	1046 $\bar{\alpha}$	006
s-ss	38,17	1069	1071 $\bar{\alpha}$	202
s	40,14	1178	1179 α_1	114
s-ss	40,23	1183	1185 α_2	
s	40,76	1213	1214 α_1	203
s-ss	40,85	1218	1220 α_2	
sss	42,0	1284	1285 $\bar{\alpha}$	106
m-st	44,21	1416	1417 α_1	204
m	44,32	1423	1424 α_2	
s	48,07	1659	1660 α_1	107
s	48,19	1667	1668 α_2	
			1667 α_1	210
m	48,35	1677	1676 α_2	
			1678 α_1	205
m-s	48,46	1684	1686 α_2	

Fortsetzung Tabelle 8 :

Int.	2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber.	hkl
s	48,67	1695	1696 α_1	211
ss	48,74	1703	1705 α_2	
sss	51,07	1858	1860 $\bar{\alpha}$	008
ss	52,08	1927	1928 α_1	213
sss	52,23	1938	1938 α_2	
sss	53,15	2001	2000 $\bar{\alpha}$	206
ss	54,48	2095	2095 α_1	108
ss	54,63	2106	2105 α_2	
m	54,98	2131	2131 α_1	214
st	55,14	2142	2142 α_2	
m-s	55,28	2152	2144 α_1 2154 α_2	300

4.2.5 x = 0,5 bis 0,7

In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur entstehen für x = 0,5 zwei unterschiedliche Phasen.

Bei Reaktionstemperaturen von 1100°C entsteht eine Phase vom 4H-Typ (HT-$BaMnO_3$-Typ; Sequenz $(hc)_2$; R.G. $P6_3/mmc$ [47,48], vgl. Abb. 4), welcher in zahlreichen weiteren Perowskitstapelvarianten mit Übergangs- und/oder Edelmetallionen realisiert ist. Die 4H-Phase stellt eine HT-Modifikation dar, welche eine Phasenbreite auf der Co-reichen Seite besitzt (s.u.). Die Indizierung der gut kristallisierten und nur sehr schwach gesinterten Verbindung (mit $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung bei höheren Winkelmarken) erfolgte mit a = 5,721(3) Å und c = 9,532(5) Å und ist in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9 : Röntgeninterferenzen von 4H-$BaIr_{0,5}Co_{0,5}O_{2,90}$
Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung
hexagonal: a = 5,721(3) Å; c = 9,532(5) Å

Int.	2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber.	hkl
s-ss	17,92	243	242 $\bar{\alpha}$	100
ss	20,20	308	307 $\bar{\alpha}$	101
st-m	25,95	504	504 $\bar{\alpha}$	102
sst	31,27	726	726 $\bar{\alpha}$	110
st	33,51	831	831 $\bar{\alpha}$	103
sss	37,74	1046	1046 $\bar{\alpha}$	004
m	41,05	1229	1228 α_1	202
m-s	41,14	1234	1234 α_2	
s-ss	42,07	1288	1289 $\bar{\alpha}$	104
m	46,46	1556	1554 α_1	203
m-s	46,56	1562	1562 α_2	
sss	48,67	1698	1695 $\bar{\alpha}$	210
s-ss	51,35	1877	1877 $\bar{\alpha}$	105
s	52,47	1954	1953 α_1	212
s-ss	52,60	1963	1963 α_2	
s-ss	53,36	2016	2015 $\bar{\alpha}$	204
m	55,62	2177	2175 α_1	300
m-s	55,77	2187	2186 α_2	
m	57,05	2280	2280 α_1	213
m-s	57,19	2291	2291 α_2	
s-ss	61,32	2600	2597 $\bar{\alpha}$	106
			2604 $\bar{\alpha}$	205
ss	63,09	2737	2737 α_1	214
ss	63,25	2750	2750 α_2	
m-s	65,17	2900	2900 α_1	220
s	65,35	2915	2915 α_2	
s	70,45	3327	3323 $\bar{\alpha}$	206
			3330 $\bar{\alpha}$	215

Fortsetzung Tabelle 9 :

Int.	2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber.	hkl
ss	71,39	3404	3403 α_1	312
sss	71,57	3419	3420 α_2	
s	75,29	3730	3730 α_1	313
s-ss	75,50	3748	3748 α_2	
ss	79,04	4049	4049 $\bar{\alpha}$	216
ss	79,95	4127	4128 α_1	402
sss	80,22	4151	4149 α_2	
ss	80,69	4191	4186 $\bar{\alpha}$	008
			4194 $\bar{\alpha}$	314
ss	83,74	4455	4455 α_1	403
sss	84,00	4477	4477 α_2	
ss	88,33	4854	4853 α_1	322
sss	88,60	4878	4878 α_2	
s-ss[x)]	88,95	4908	4900 $\bar{\alpha}$	217
			4912 $\bar{\alpha}$	118
			4920 $\bar{\alpha}$	404
s	90,85	5074	5076 α_1	410
s-ss	91,14	5099	5101 α_2	

x) breit

Mit 3,79 liegt der durchschnittliche Oxydationsgrad $\overline{Ox}$ deutlich unter dem für ein vollständiges Anionengitter idealen Wert von +4,0.

Im Laufe der Präparation von 4H-$BaIr_{0,5}Co_{0,5}O_{3-y}$ konnte bei den tieferen Anfangstemperaturen eine zweite Phase ausfindig gemacht werden.

Die Reindarstellung gelang in einem weiteren Ansatz unter den in Tab. 6 angegebenen Reaktionsbedingungen.
Das abschließende Glühen bei 850°C diente dazu, um - gewarnt durch die Erfahrung mit $BaIr_{0,6}Co_{0,4}O_{3-y}$ (x = 0,4) - die Anwesenheit geringer 4H-Reste auszuschließen.
Die vollständige Indizierung der gut kristallisierten Verbindung gelang mit a = 5,721(3) Å und c = 28,41(2) Å. Aus der Größe von c geht das Vorliegen einer 12-Schichtenstruktur hervor. Die durchschnittliche Schichtdicke liegt mit etwa 2,37 Å in dem für A = Ba üblichen Bereich. Alle Reflexe erfüllen die Rhomboederbedingung -h+k+l = 3n.

Da vermutlich Isotypie zu einer Druckmodifikation von $BaFeO_{3-y}$ [49] bzw. zu Ba_2NiTeO_6 [50] und zahlreichen Verbindungen des Typs $A_4(B,M)_3\square O_{12}$ [51-56] vorliegt, welche ausnahmslos die nach [17] einzige Anordnungsmöglichkeit des 12R-Typs (Sequenz $(hhcc)_3$; R.G. $R\bar{3}m$) aufweisen, wurden Intensitätsrechnungen an Pulverdaten durchgeführt, wodurch die Baugleichheit bestätigt werden konnte. Die Struktur besteht aus über Einzeloktaeder verbrückten $(Co,Ir)_3O_{12}$-Blöcken aus drei flächenverknüpften Sauerstoff-Oktaedern (s. Abb. 4 und 10). Die vollständige Indizierung des Beugungsdiagramms dieser Verbindung, die nach den analytischen Untersuchungen anders als die HT-Phase, praktisch kein Sauerstoffdefizit aufweist, ist zusammen mit den Ergebnissen der Intensitätsberechnungen unter 4.4.2 in Tab. 15 angegeben.

Der Existenzbereich des 12-Schichtentyps kann nur auf einen schmalen Bereich um x = 0,5 beschränkt sein, da die 12R-Phase sowohl in Co-reicheren als auch -ärmeren Ansätzen allein im Gemisch mit anderen Strukturen auftritt. Die für x = 0,6 aus einem Phasengemisch bestimmten Gitterkonstanten a = 5,723(3) und c = 28,46(3) Å liegen ebenfalls nahe bei den Werten für x = 0,5 (a = 5,721(3) und c = 28,41(2) Å).

Im Gegensatz dazu ist die HT-Modifikation vom 4H-Typ auch mit den Zusammensetzungen x = 0,6; 0,667 und 0,7 erhältlich.
Zur Reindarstellung sind mit steigendem Co-Gehalt etwas höhere Temperaturen notwendig (s. Tab. 6 und Abb. 6). Im Vergleich zu Co-ärmeren Ansätzen werden die Sintereffekte etwas stärker. Die Gitterkonstanten sinken mit steigendem x, während $\overline{Ox}$ ungefähr konstant bleibt ($\overline{Ox} \sim 3,8$) (s. Tab. 7). Die jeweils vorhandene $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung weist auf einen guten Kristallisationsgrad hin.

Für die Zusammensetzung x = 0,667 und 0,7 konnten in weiteren Ansätzen bei Anwendung niedrigerer Darstellungstemperaturen Beugungsdiagramme erhalten werden, die sich vollständig mit Gitterkonstanten, die einer hexagonalen 10-Schichten-Struktur entsprechen, indizieren lassen (x = 0,667: a = 5,706(3) Å; c = 23,81(2) Å; x = 0,7: a = 5,702(3) Å; c = 23,79(2) Å), wobei die nur leichte Abnahme der Zellkonstanten zwischen x = 0,667 und 0,7 auf eine geringe Phasenbreite hindeutet. In Tabelle 10 ist am Beispiel von $BaIr_{0,3}Co_{0,7}O_{2,83}$ eine 10H-Indizierung ausgeführt.

Da 10H-Strukturen sowohl am Beispiel von $BaMnO_{3-y}$ (Sequenz $(hchhc)_2$; R.G. $P6_3/mmc$ [48]) als auch $Ba_{10}Li_4W_6O_{30}$ (Sequenz $(hcccc)_2$; R.G. $P6_3/mmc$ [57-59]) bekannt sind - nach [17] sind insgesamt 16 Stapelfolgen möglich - wurden zur weiteren Strukturaufklärung Intensitätrechnungen an Pulverdaten von $BaIr_{0,3}Co_{0,7}O_{2,83}$ durchgeführt, nach denen die hier aufgefundene 10H-Phase mit 10H-$BaMnO_{3-y}$ isotyp ist (4.4.3).

Tabelle 10 : Röntgeninterferenzen von 10H-$BaIr_{0,3}Co_{0,7}O_{2,83}$

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

hexagonal: a = 5,702(3) Å; c = 23,79(2) Å

Int.	2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber.	hkl
sss	7,41	42	42 $\bar{\alpha}$	002
ss	17,96	244	244 $\bar{\alpha}$	100
sss	18,35	254	254 $\bar{\alpha}$	101
sss	19,46	286	286 $\bar{\alpha}$	102
sss	22,41	378	378 $\bar{\alpha}$	006
s	23,41	412	412 $\bar{\alpha}$	104
st	25,98	505	506 $\bar{\alpha}$	105
s	28,87	621	622 $\bar{\alpha}$	106
sst	31,39	732	731 $\bar{\alpha}$	110
s	31,95	757	758 $\bar{\alpha}$	107
m	35,21	915	916 $\bar{\alpha}$	108
sss	37,79	1049	1050 $\bar{\alpha}$	0.0.10
sss	38,61	1093	1094 $\bar{\alpha}$	109
sss	38,88	1108	1109 $\bar{\alpha}$	116
ss	39,51	1142	1143 $\bar{\alpha}$	204
m	41,16	1236	1235 α_1	205
m-s	41,23	1240	1241 α_2	
ss	42,14	1292	1294 $\bar{\alpha}$	1.0.10
sss	43,16	1353	1353 $\bar{\alpha}$	206
sss	43,97	1401	1403 $\bar{\alpha}$	118
ss	45,40	1489	1489 $\bar{\alpha}$	207
sss x)	45,77	1512	1512 $\bar{\alpha}$	0.0.12
			1514 $\bar{\alpha}$	1.0.11
m-s	47,85	1645	1644 α_1	208
s	47,95	1651	1652 α_2	
ss x)	49,51	1753	1748 $\bar{\alpha}$	212
			1756 $\bar{\alpha}$	1.0.12
sss	50,57	1824	1825 $\bar{\alpha}$	209

Fortsetzung Tabelle 10 :

Int.	2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber.	hkl
sss	51,26	1871	1871 α_1	214
sss	51,40	1881	1880 α_2	
s	52,65	1967	1965 α_1	215
s-ss	52,77	1975	1975 α_2	
ss	53,45	2022	2018 $\bar{\alpha}$	1.0.13
			2025 $\bar{\alpha}$	2.0.10
sss	54,26	2079	2081 α_1	216
sss	54,45	2093	2091 α_2	
m	55,81	2190	2190 α_1	300
m-s	55,94	2200	2201 α_2	
ss	56,16	2216	2217 α_1	217
			2228 α_2	
s x)	56,6	2240	2235 $\bar{\alpha}$	302
			2243 $\bar{\alpha}$	1.1.12
			2245 $\bar{\alpha}$	2.0.11
s	58,32	2374	2374 α_1	218
s-ss	58,45	2384	2386 α_2	
ss	59,76	2482	2483 α_1	2.0.12
sss	59,92	2494	2495 α_2	
sss	60,69	2552	2552 α_1	219
sss	60,86	2565	2565 α_2	

x) breit

Wie auch aus dem Phasendiagramm (Abb. 6) ersichtlich ist, treten für x = 0,7 bei Temperaturen ≤ 1000°C Interferenzen auf, die zu benachbarten Phasen mit ähnlichem Co-Gehalt gehören. Das Präparat mit x = 0,667 (in Abb. 6 weggelassen) liegt dagegen bei 1000°C bereits homogen mit $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung vor.
Auffallend ist der deutliche Sprung im Oxydationsgrad von 3,79 (x = 0,667) nach 3,65 (x = 0,7), der bei der Co-reicheren Verbindung das höhere Sauerstoffdefizit anzeigt.

Trotz mehrmaliger Variation der Glühbedingungen konnte ein Ansatz mit x = 0,6 nicht als homogene 10H-Phase präpariert werden. Ähnlich wie im Fall mit x = 0,4 zeigten sich bei zu niedrigen Temperaturen (≤ 1050°C) zusätzliche Linien einer 12R-Phase (s.o.) oder waren nach Heizperioden über 1050°C schwache 4H-Reflexe der HT-Modifikation im Beugungsdiagramm vorhanden.

Unter den in Tab. 6 angegebenen Darstellungsbedingungen lag eine 10H-Phase mit schwachen 12R- und sehr schwachen 4H-Resten vor (hkl = 107 der 12R- und 106-Reflex der 10H-Phase in etwa gleich stark). Zu Vergleichszwecken wurden die Analysendaten und Gitterkonstanten in Tab. 7 aufgenommen.

4.2.6 x ≥ 0,8 (5H-Gebiet)

Präparate mit x = 0,8 und 0,9 konnten unter den in Tab. 6 angegebenen Glühbedingungen unter leichter Sinterung homogen erhalten werden.
Die Zählrohraufnahmen zeigten eine $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung und waren mit den hexagonalen Zellkonstanten a = 5,718(3) Å und c = 11,985(10) Å für x = 0,8 und a = 5,693(3) Å und c = 11,955(10) Å für x = 0,9 vollständig indizierbar.
Die Werte für c weisen auf einen 5-Schichtentyp mit der

nach [17] einzig möglichen Stapelung hhccc (≙ (4)(1) ; R.G. $P\bar{3}m1$) hin (s. Abb. 4).

Da es sich bei $BaIr_{0,2}Co_{0,8}O_{2,80}$ (x = 0,8) um einen der ersten Vertreter einer 5H-Struktur mit vollständig besetzten Sauerstofflücken handelt - bislang waren nur $5H\text{-}Ba_5Ta_4\square O_{15}$ und isotype Vertreter bekannt [60-62] - , wurden unter 4.4.1 Intensitätsrechnungen an diesem Strukturtyp durchgeführt.
Die vollständige Indizierung kann ebenfalls unter 4.4.1 aus Tab. 12 entnommen werden.
Das zugehörige Strichdiagramm ist in Abb. 4 zu finden.
Der durchschnittliche Oxydationsgrad $\overline{Ox}$ nimmt wie bei den 10H-Strukturtypen mit steigendem Co-Gehalt ab ($\overline{Ox}$ = 3,59 und 3,38).

Der Ansatz mit nur 2 % Ir (x = 0,98) führte bei 1000°C zu intensitätsschwachen, breiten Linien, aus denen bei der nachfolgenden Glühbehandlung (s. Tab. 6) Gruppen von scharfen Reflexen herauswuchsen. Bei 850°C kamen noch weitere, nicht näher identifizierte Interferenzen hinzu, worauf weitere Versuche zur Homogenisierung abgebrochen wurden.

4.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen ermöglichen eine Unterscheidung zwischen Isolatoren bzw. Halbleitern mit einer geringen Zahl an freien Elektronen und Festkörpern mit einer hohen Zahl an freien Elektronen, da letztere im gesamten IR eine kontinuierliche Absorption aufweisen [32-36].

In Übereinstimmung mit den für die $BaCoO_{3-y}$-Phasen ermittelten Leitfähigkeitsdaten (12H: $\sigma = 0{,}264\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ ($y = 0{,}47$); 2H: $\sigma = 2{,}22\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ ($y = 0{,}05$) [22]) geht aus den in Abb. 7 dargestellten Spektren der Reihe $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-y}$ hervor, daß jeweils eine geringe Konzentration an freien Elektronen vorliegt.

Im Gegensatz zu den $BaCoO_{3-y}$-Phasen erstreckt sich in HT(2)-$BaIrO_3$ die kontinuierliche Absorption zu deutlich niedrigeren Wellenzahlen, allerdings nicht bis zu dem kleinen, für das gut leitende 9R-$BaRuO_3$ [63,64] beobachteten Wert von etwa 100 cm^{-1} (s. das zum Vergleich in Abb.7 angegebene Spektrum), so daß gegenüber 9R-$BaRuO_3$ eine geringere Konzentration an freien Elektronen vorhanden sein muß.

Im Unterschied zu HT(2)-$BaIrO_3$ zeigt das Spektrum von TT-$BaIrO_3$ im gesamten Bereich diskrete Banden; die Zahl an freien Elektronen ist daher stark zurückgegangen. Für den 2H-Typ (R.G. $P6_3/mmc$; Ba in 2d; Ir in 2a; O in 6h) sind nach der Faktorgruppenanalyse [37] für k=0 3 IR-aktive Oktaederfrequenzen zu erwarten (s. unter 3.3).

In den IR-Spektren lassen sich die A-Translationen von den Oktaederschwingungen separieren, da sie charakteristische Frequenzen darstellen und in ähnliche Bereiche fallen. Für A = Ba liegen die Translationen in den Perowskiten $A_2BB'O_6$ im Gebiet von 100 - 150 cm^{-1} [38]. Das

IR-Spektrum von TT-$BaIrO_3$ zeigt neben einer Gruppe von drei höherfrequenten Banden mit Schwerpunkt bei etwa 575 , 460 und 375 cm^{-1}, im Bereich der Translationen je eine Schwingung mittlerer und höherer Intensität bei 210 und 130 cm^{-1}. Die energiereichen Banden entsprechen Oktaederschwingungen, deren Anzahl mit der aus der Faktorgruppenanalyse für den 2H-Typ hervorgehenden Zahl von 3 IR-aktiven Frequenzen übereinstimmt.

In den IR-Spektren aller Ir/Co-haltigen Phasen treten stets diskrete Banden auf; entsprechend liegt ausnahmslos eine geringe Konzentration an freien Elektronen vor.

Im 6H-Bereich entspricht für x = 0,333 die Zahl und Lage der beobachteten Banden einer hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur mit Ir_2O_9-Doppel- und CoO_6-Einzeloktaedern [11]. Bei teilweisem Ersatz von Ir durch Co (x = 0,4) geht die Strukturierung stark zurück, was auf das geänderte Ir/Co-Verhältnis und die dadurch bedingte Umverteilung in der Besetzung der Oktaederlücken zurückzuführen sein könnte.

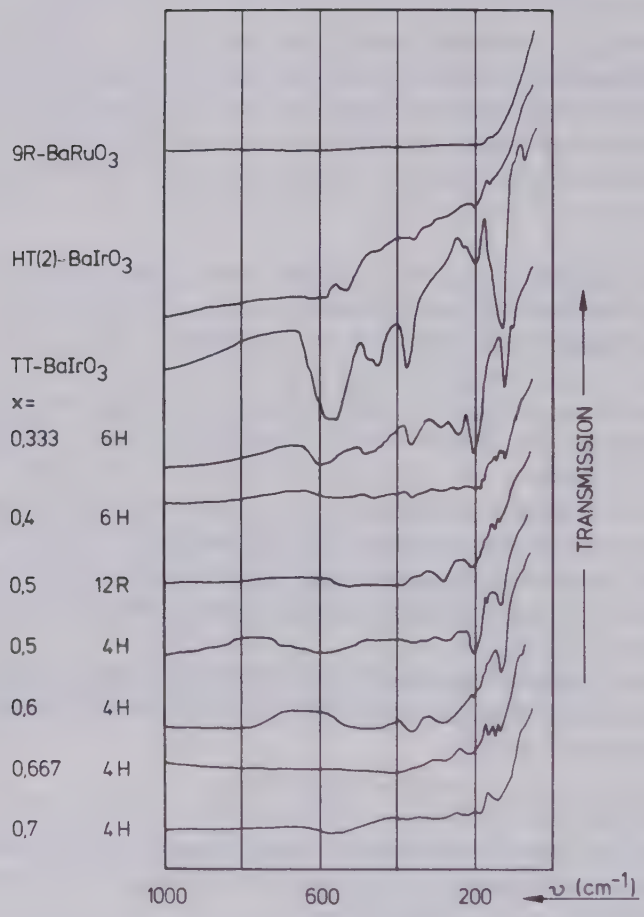
Für die 12R-Phase ergibt die Faktorgruppenanalyse [37] mit k = 0 und den Lagen der Tab. 2 insgesamt 60 irreduzible Darstellungen.

$$\Gamma_{tot} = 7A_{1g} + 2A_{2g} + 9E_g + 2A_{1u} + 9A_{2u} + 11E_u$$

Nach Abzug der akustischen Gitterschwingungen und Translationen verbleiben innerhalb des Oktaedergerüsts $Ir_6Co_6O_{36}$ folgende Schwingungen:

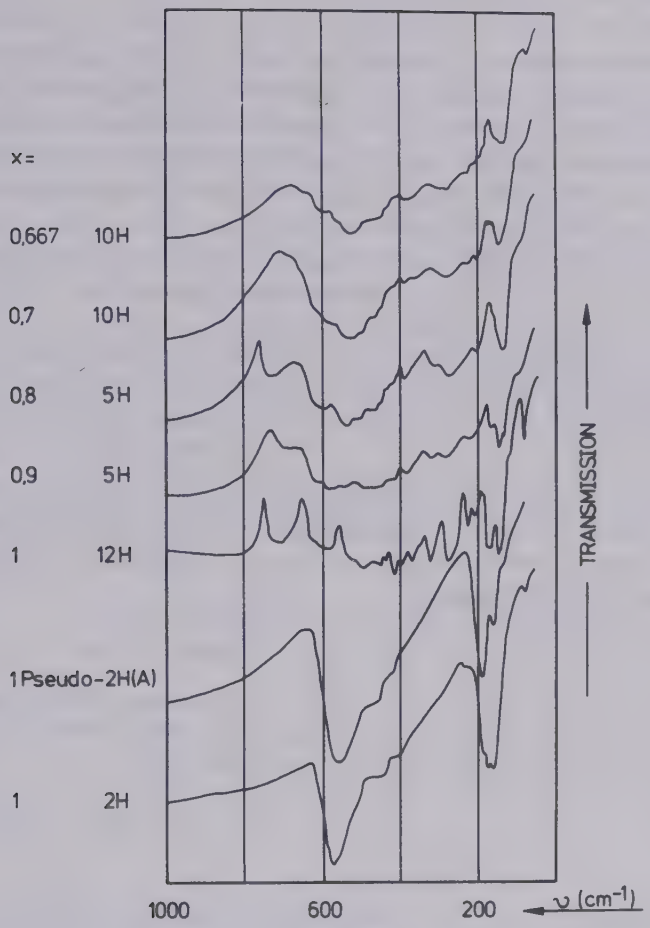
$$\Gamma_{Ir_6Co_6O_{36}} = 5A_{1g}(R) + 2A_{2g}(ia) + 7E_g(R) + 2A_{1u}(ia) + 6A_{2u}(IR) + 8E_u(IR)$$

Damit ist die hohe Zahl von 14 IR-aktiven Schwingungen zu erwarten. Allerdings ist das Spektrum deutlich schlechter aufgelöst als im Falle des 10H-, 5H- und 12H-Typs, welche ebenfalls eine große Zahl an IR-aktiven Frequenzen besitzen (s.u.), so daß eine Überlagerung durch eine kontinuierliche



a

Abb. 7: IR/FIR-Spektren der Reihe $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-y}$.
a) x = 0 bis 0,7(4H); zum Vergleich ist das $BaRuO_3$-Spektrum mitangegeben.



b

zu Abb. 7 : b) x = 0,667 bis 1

Absorption nicht ausgeschlossen werden kann.

Für die Co-reicheren Phasen vom 4H-, 10H- und 5H-Typ wurden ebenso wie bei den reinen Co- Phasen 12H-, Pseudo-2H- und 2H-Struktur (s. unter 3.2.2) analytisch Sauerstoffdefizite festgestellt, so daß neben einer Fehlstellenstatistik auch deren geordnete Verteilung unter Erniedrigung der Koordinationszahl zu diskutieren ist.
Eine für tetraedrische BO_4-Baugruppen typische Schwingung bei etwa 710 cm^{-1} (ausführliche Besprechung unter 5.3) ist in den 5H-Spektren sowie für 12H-$BaCoO_{3-y}$ deutlich ausgeprägt, während sie sowohl für die 4H- und 10H-Phase als auch bei den Pseudo-2H- und 2H-Phasen $BaCoO_{3-y}$ fehlt, so daß dort keine BO_4-Tetraeder vorhanden sein können.

Mit einer geordneten Fehlstellenverteilung (Lagen s. unter 4.4.1) ergibt die Faktorgruppenanalyse mit k = 0 für den 5H-Typ der Zusammensetzung $Ba_5B_5O_{14}\square$ insgesamt 72 irreduzible Darstellungen

$$\Gamma_{tot} = 9A_{1g} + 2A_{2g} + 11E_g + 2A_{1u} + 11A_{2u} + 13E_u$$

nach Abzug der akustischen Gitterschwingungen sowie der Translationen ($2A_{1g} + 2E_g + 4A_{2u} + 4E_u$) verbleiben folgende Schwingungen innerhalb des B_5O_{14}-Gerüsts:

$$\Gamma_{B_5O_{14}} = 7A_{1g}(R) + 2A_{2g}(ia) + 9E_g(R) + 2A_{1u}(ia) + 8A_{2u}(IR) + 9E_u(IR) .$$

Die große Zahl von 17 IR-aktiven Schwingungen erklärt die im Spektrum vorgefundenen starke Bandenaufspaltung. Ein Vergleich mit der beobachteten Zahl an Frequenzen setzt die Abwesenheit von Kopplungen voraus, was bei dicht aufeinanderfolgenden Schwingungen gleicher Rasse jedoch nicht gegeben sein kann.

Wird für den 4H- und 10H-Typ eine statistische Verteilung des Sauerstoffdefizits angenommen, gehen bei 4H (R.G. $P6_3/mmc$; Lagen s. unter [47]) aus den Faktorgruppenanalysen

nach Abzug der akustischen Gitterschwingungen und der Translationen ($B_{1g} + E_{2g} + 3A_{2u} + B_{2u} + 3E_{1u} + E_{2u}$) die Schwingungen $2A_{1g} + 2A_{2g} + 2B_{1g} + 2E_{1g} + 3E_{2g} + A_{1u} + 3A_{2u} + 2B_{1u} + 4B_{2u} + 5E_{1u} + 5E_{2u}$ und damit 8 IR-aktive Frequenzen hervor. Für den 10H-Typ (R.G. $P6_3/mmc$; Lagen s. Tab. 3) resultieren nach Abzug der akustischen Gitterschwingungen und der Translatioen ($2A_{1g} + 3B_{1g} + 2E_{1g} + 3E_{2g} + 4A_{2u} + 2B_{2u} + 4E_{1u} + 2E_{2u}$) die Schwingungen $7A_{1g} + 3A_{2g} + 7B_{1g} + 2B_{2g} + 9E_{1g} + 10E_{2g} + 2A_{1u} + 7A_{2u} + 3B_{1u} + 8B_{2u} + 10E_{1u} + 10E_{2u}$ und damit 17 IR-aktive Frequenzen.

Die innerhalb der 4H-Phase beobachteten Spektren sind gegenüber den zu erwartenden 8 IR-aktiven Schwingungen wenig strukturiert, so daß - entsprechend wie für den 12R-Typ - eine kontinuierliche Absorption überlagert sein kann. Dagegen erweisen sich die 10H-Spektren als sehr bandenreich, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Faktorgruppenanalyse steht.

Über die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen der $BaCoO_{3-y}$-Phasen wird unter 3.3 berichtet.

4.4 Intensitätsrechnungen

4.4.1 5H-$BaIr_{0,2}Co_{0,8}O_{2,80}$

Unter den Perowskiten ABO_{3-y} handelt es sich mit $BaIr_{0,2}Co_{0,8}O_{2,80}$ neben anderen, in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Strukturverwandten (s. 4.2.6 , 5.2.3 und 6.2.1) um den ersten Vertreter einer 5H-Stapelvariante, während bei den hexagonalen Perowskiten mit Kationenfehlstellen $AB_{1-x}\square_xO_3$ im $Ba_5Ta_4\square O_{15}$-Typ [60-62] polynäre Oxide mit 5H-Struktur bereits bekannt sind.

Entsprechend der Systematik für dicht gepackte Schichten besitzt $Ba_5Ta_4\square O_{15}$ die für 5 Schichten einzig mögliche Sequenz hhccc (≙ (4)(1); R.G. $P\bar{3}m1 \triangleq D_{3d}^3$; Nr. 164 [17,60,61]); für die hier dargestellten 5H-Phasen kann daher ebenfalls mit dem Vorliegen der Stapelfolge hhccc gerechnet werden.

Zum Strukturbeweis wurden Intensitätsberechnungen an Pulverdaten von $BaIr_{0,2}Co_{0,8}O_{2,80}$ (a = 5,718(3) Å; c = 11,99(1)Å s. 4.2.6) durchgeführt.

Für die Rechnungen fanden alle beobachteten Reflexe bis $2\Theta = 80^\circ$ und die berechneten mit $I_c \geq 1$ (stärkster Reflex auf I = 1000 normiert) Verwendung.

In Abb. 8 sind mehrere Verteilungsmodelle schematisch dargestellt. Das Besetzungsverhältnis von Co und Ir in den Oktaederzentren ist durch anteilige Kreissegmente veranschaulicht. Während die Modelle I und II eine Total- und Teilstatistik repräsentieren, ist bei III bis V Iridium immer in nur einer Lage enthalten: bei III in M(3), IV in M(2) und V in M(1).
Aufgrund des niedrigsten R'-Werts konnte Modell II (Teilstatistik, 24,5 %) als Grundlage für weitere Lage- und Verteilungsverfeinerungen ausgewählt werden, wobei einer Entscheidung die hohe Differenz im Streuvermögen zwischen Iridium (Ordnungszahl 77) und Kobalt (Ordnungszahl 27) entgegenkam.

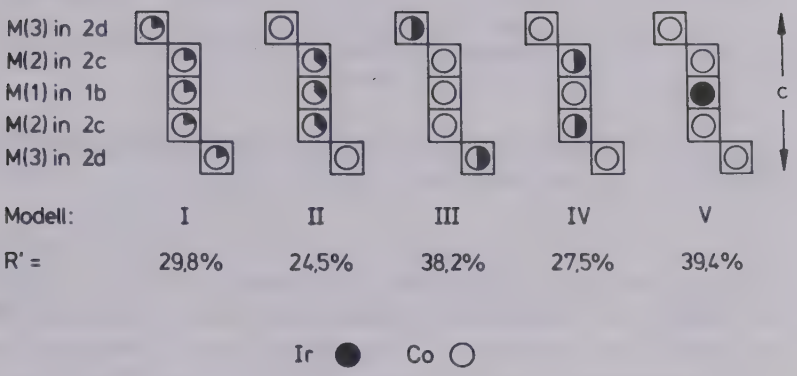


Abb. 8 : Verteilungsvorschläge für Ir- und Co-Besetzungen in 5H-$BaIr_{0,2}Co_{0,8}O_{2,80}$.
Die R'-Faktoren beziehen sich auf ideale Lagen und Temperaturfaktoren $B_{Temp.} = 0$.
Sauerstofflücken sind statistisch verteilt (Besetzungsfaktor 0,933).

Die Verfeinerung der Lagen erfolgte in Schrittweiten von $\Delta z = 0{,}002$ ($\triangleq$ 0,024 Å), die Verteilung von Ir auf den Oktaederplätzen wurde durch Verlagerung von 5 %igen Anteilen weiter ausgetestet.

Mit den Atomlagen der Tabelle 11 und einem isotropen Temperaturfaktor von B = 1 für alle Atome ergab sich ein R'-Faktor ($R' = \Sigma|I_o - I_c|/\Sigma I_c$) von 8,5 %[x)].

---

x) Nachträgliche Korrekturen an der Bestimmung des durchschnittlichen Ir/Co-Oxydationsgrads ergaben, daß die in [39] und [40] angegebenen Werte zu klein sind ($\overline{ox}$ = 3,26 statt 3,59). Dadurch ergeben sich auch für die in [40] berechneten R'-Faktoren kleine (bedeutungslose) Änderungen.

Die Ergebnisse in den Besetzungen zeigt Abb. 9 anhand eines Schnitts durch die (110)-Ebene von 5H-$BaIr_{0,2}Co_{0,8}O_{2,80}$.

Gefundene und berechnete Intensitäten und $\sin^2\Theta$-Werte sind in Tab. 12 aufgelistet.

Das unter 2.4 in Tab. 4 wiedergegebene Strichdiagramm einer 5H-Stapelvariante entspricht 5H-$BaIr_{0,2}Co_{0,8}O_{2,80}$.

Im Gitter von $BaIr_{0,2}Co_{0,8}O_{2,80}$ liegen die Co- und Ir-Atome in einer partiell geordneten Verteilung vor: die Ir-Atome befinden sich in den drei flächenverknüpften Oktaedern, wobei die Ir-Konzentration im Zentraloktaeder (1b) mit einem Co:Ir-Verhältnis von 1:1 höher ist als in den beiden äusseren Oktaederpositionen (2c mit Co:Ir = 3:1). Die 2d-Positionen werden mit Co besetzt. Die Atome in 2c verlassen unter Abstandsvergrößerung zu 1b ihre idealen Lagen (M(2c) - M(1b) = 2,57 Å; gegenüber 2,40 Å für ideale Lagen. Die Bariumatome Ba(3) in 2d, die sich in direkter Nachbarschaft zur M(1)-Position 1b befinden, bewegen sich aus ihren idealen Lagen um ~ 0,12 Å und die weiter entfernten Ba(2) um 0,19 Å in z-Richtung auf diese zu. In 9R-$BaRuO_3$, 12H-$BaCoO_{2,6}$ sowie den Edelmetall-haltigen Stapelvarianten mit hexagonaler $BaTiO_3$-Struktur werden gleichsinnige Auslenkungen gefunden.

Bei der Besetzung der Sauerstofflagen wurde zunächst von einer statistischen Verteilung des analytisch bestimmten Sauerstoffdefizits ausgegangen (Besetzungsfaktor 0,933 für alle Sauerstoffatome). Nachdem aus den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen (s. unter 4.3 sowie unter 5.3) ebenso wie für 12H-$BaCoO_{3-y}$ das Vorliegen von BO_4-Tetraedern hervorging, wurde wie dort eine Fehlstellenordnung in die zentrale, kubisch (c) gepackte Schicht eingeführt (O in 2d für eine Schicht der Zusammensetzung $BaO_2\square$ anstatt in 3e für eine BaO_3-Schicht, die damit das gesamte analytisch festgestellte Sauerstoffdefizit enthält ($BaIr_{0,2}Co_{0,8}O_{2,80}\square_{0,2}$). Dadurch erübrigt sich eine zusätzliche Fehlstellenstatistik (Besetzungsfaktor 1 für alle Sauerstoffatome).

Tabelle 11 : Ideale und verfeinerte Atomlagen für $5H\text{-}BaIr_{0,2}Co_{0,8}O_{2,80}$ (Sequenz hhccc ≙ (4)(1); R.G. $P\bar{3}m1$ (≙ D^3_{3d}), trigonal: a = 5,719 Å, c = 11,99 Å)

Atom	Lagen	ideal			verfeinert[+]
		x	y	z	z
Ba(1)	in 1a	0,	0,	0,	
Ba(2)	in 2d	1/3,	2/3,	4/5	0,784
Ba(3)	in 2d	1/3,	2/3,	2/5	0,410
(1/2 Co, 1/2 Ir)(1)	in 1b	0,	0,	1/2	
(3/4 Co, 1/4 Ir)(2)	in 2c	0,	0,	3/10	0,285
Co(3)	in 2d	1/3,	2/3,	1/10	0,1
O(1)[x]	in 3e	1/2,	0,	0,	
O(1)[x]	in 2d				1/3, 2/3, 0,99
O(2)[x]	in 6i	1/6,	5/5,	1/5	
O(3)[x]	in 6i	1/6,	5/6,	3/5	

[+] R' = 8,5 % bei einem isotropen Temperaturfaktor von B = 1 für alle Atome.

[x] Der Besetzungsfaktor wurde für alle Sauerstoffatome im Fall O(1) in 2d (tetraedrische Koordinationsfigur) auf 1, sonst auf 0,933 festgesetzt. Bis auf O(1) in 2d wurden die Sauerstofflagen wegen des geringen Streubeitrags nicht verfeinert.

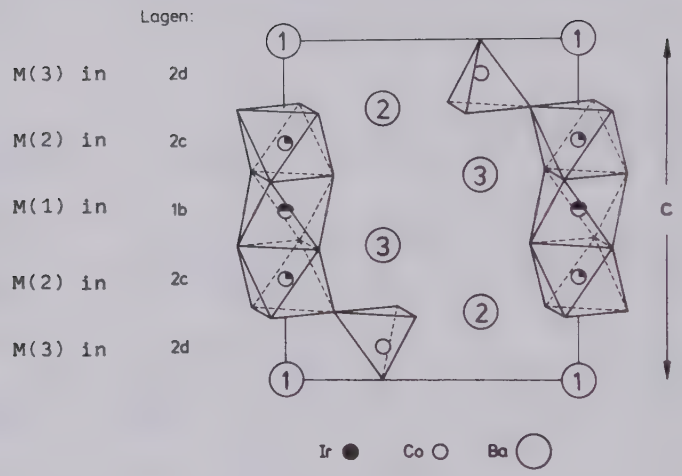


Abb. 9: Besetzung der Kationenlagen für 5H-$BaIr_{0,2}Co_{0,8}O_{2,80}$. Idealisierter Schnitt durch die (110)-Ebene. Bezeichnung der Kationenpositionen nach Tab. 11.

Durch die Fehlstellenordnung entstehen aus den ursprünglich vorhandenen Schichten von eckenverknüpften Einzeloktaedern Tetraederdoppelschichten (s. Abb. 9).
R' erniedrigt sich dabei von 13,9 % (totale Fehlstellenstatistik) auf 8,5 % (Tetraeder-Doppelschichten).

Die Verschiebung der Tetraederspitze O(1) in 2d von 0 nach 0,990 (≙ 0,12 Å) bringt eine Verbesserung des R'-Werts um 0,5 % (R' = 8,0 %).

Auf eine Verfeinerung der restlichen Sauerstofflagen wurde wegen dessen geringen Streubeitrags verzichtet.

Tabelle 12 : Röntgeninterferenzen von 5H-$BaIr_{0,2}Co_{0,8}O_{2,80}$

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

hexagonal: a = 5,719(3) Å; c = 11,985(10) Å

I_o sind beobachtete, I_c nach Verfeinerung (R' = 8,5 %) berechnete Intensitäten

2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	ber.	hkl	I_o	I_c
7,38	41	41	001	106	117
17,93	243	242	100	81	59
19,39	284	284	011/101	10	9
-	-	372	003	-	2
23,30	408	408	012/102	164	154
28,70	614	615	103/013	547	559
29,83	662	662	004	22	23
31,30	728	727	110	994	1000
32,17	768	768	$111/11\bar{1}$	31	4
35,00	904	892	$112/11\bar{2}$	171	4
		904	$104/01\bar{4}$		196
37,07	1011	1010	201/021	6	7
37,51	1034	1034	005	38	38
39,39	1136	1135	022/202	141	135
41,87	1277	1277	015/105	89	80
42,95	1340	1339 α_1	023/203	322	320
43,05	1346	1346 α_2			
43,77	1389	1389	$114/11\bar{4}$	79	71
-	-	1488	006	-	5
47,61	1629	1628 α_1	204/024	86	92
47,73	1637	1636 α_2			
48,61	1694	1696	210/120	6	7
49,20[x)]	1733	1732	106/016	99	101
		1737	$12\bar{1}/121$		2
			$211/21\bar{1}$		
49,59	1759	1761	$115/11\bar{5}$	17	19
51,11	1861	1861	$12\bar{2}/122$	39	38
			$212/21\bar{2}$		

Fortsetzung Tabelle 12 :

2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber.	hkl	I_o	I_c
53,15	2001	2000 α_1	205/025	78	79
53,27	2010	2010 α_2			
54,06	2065	2065 α_1	$\{ 21\bar{3}/12\bar{3} \}$	163	169
54,20	2075	2075 α_2	$\{ 123/213 \}$		
55,64	2178	2177 α_1	300	170	169
55,78	2188	2188 α_2			
56,2[x)]	2219	2216	$\{ 116/11\bar{6} \}$	13	$\{ 9 \}$
		2222	$\{ 031/301 \}$		$\{ 1 \}$
56,85[x)]	2266	2269	107/017	8	28
58,05	2354	2346	032/302		$\{ 1 \}$
		2354 α_1	$\{ 21\bar{4}/12\bar{4} \}$	86	$\{ 79 \}$
58,20	2365	2366 α_2	$\{ 124/214 \}$		
59,40	2455	2454 α_1	026/206	65	63
59,56	2467	2467 α_2			
62,95	2726	2726 α_1	$\{ 215/21\bar{5} \}$		$\{ 42 \}$
63,11[x)]	2739	2739 α_2	$\{ 12\bar{5}/125 \}$	75	
		2754	$\{ 117/11\bar{7} \}$		$\{ 2 \}$
64,37	2837	2838 α_1			
64,58	2854	2852 α_2	304/034	29	19
64,98	2885	2885 α_1	018/108		$\{ 28 \}$
65,20	2903	2900 α_2		197	
		2902 α_1	220		$\{ 140 \}$
65,39	2918	2917 α_2			
65,74	2946	2948	$221/22\bar{1}$		$\{ 3 \}$
66,30[x)]	2990	2996	027/207	10	32
-	-	3149	310/130	-	2
68,65	3180	3180 α_1	$\{ 216/21\bar{6} \}$		$\{ 65 \}$
68,83	3194	3196 α_2	$\{ 12\bar{6}/126 \}$		
		3185 α_1	$\{ 311/131 \}$	77	$\{ 1 \}$
68,94[x)]	3203	3201 α_2	$\{ 13\bar{1}/31\bar{1} \}$		
		3215	305/035		$\{ 7 \}$

Fortsetzung Tabelle 12 :

2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	ber.	hkl	I_o	I_c
70,22	3308	3309 α_1	$\{ 132/13\bar{2} \}$	10	15
70,40	323	3326 α_2	$\{ 31\bar{2}/312 \}$		
70,99	3371	3375	118/11$\bar{8}$	7	5
72,74	3516	3516 α_1	$\{ 13\bar{3}/31\bar{3} \}$	60	62
72,94	3533	3533 α_2	$\{ 133/313 \}$		
73,33	3566	3569	224/22$\bar{4}$		9
73,55	3584	3593	109/019	55	14
73,85	3609	3611 α_1	028/208		32
74,06	3627	3629 α_2			
-	-	3670	036/306	-	3
-	-	3721	$\{ 127/21\bar{7} \}$ $\{ 12\bar{7}/217 \}$	-	22
76,15	3803	3805 α_1	$\{ 314/13\bar{4} \}$	24	31
76,40	3824	3823 α_2	$\{ 31\bar{4}/134 \}$		
-	-	3918	401/041		1
77,70	3935	3935 α_1	225/22$\bar{5}$	15	18
77,92	3954	3955 α_2			
78,86	4034	4035 α_1	042/402	11	12
79,12	4056	4055 α_2			
-	-	4078	119/11$\bar{9}$	-	2

x) breit

4.4.2 12R-$BaIr_{0,5}Co_{0,5}O_3$

Wie unter 4.2.5 angegeben, kristallisiert $BaIr_{0,5}Co_{0,5}O_3$ in einer 12-Schichtenstruktur. Alle Reflexe erfüllen die Rhomboederbedingung $-h+k+l = 3n$, so daß die Stapelfolge $(hhcc)_3$, R.G. $R\bar{3}m$ [17] vorliegt. Das Sauerstoffgerüst ist - als einzige Möglichkeit einer 12R-Struktur - charakterisiert durch Dreiergruppen flächenverknüpfter Sauerstoffoktaeder, die untereinander über Einzeloktaeder verbrückt sind (s. Abb. 4).

Ziel der Rechnungen war, neben einem Strukturbeweis Aufschluß über die Verteilung von Kobalt und Iridium auf die in Abb. 10 und 11, sowie in Tab. 13 mit M(1) (Lage 6c), M(2) (Lage 3b) und M(3) (Lage 3a) bezeichneten Oktaederzentren zu erhalten.

Abb. 10 und Tabelle 13 geben einen graphischen und numerischen Überblick über die bei trigonaler Aufstellung zu besetzenden Punktlagen (M = Co, Ir). Die gewählte Elementarzelle (R.G. $R\bar{3}m$) enthält zwölf Formeleinheiten $BaIr_{0,5}Co_{0,5}O_3$. Zur Bestimmung des R'-Werts fanden alle beobachteten Reflexe (I_o) bis $2\theta = 92^o$ sowie die berechneten (I_c) mit einer Intensität ≥ 1 Verwendung (Intensität des stärksten Reflexes = 1000); fielen in einem Winkelbereich mehrere Reflexe zusammen, so wurden sie dann in die Berechnungen einbezogen, wenn ihre Gesamtintensität ≥ 1 betrug.

Das Zahlentripel (B_1,B_2,B_3) der möglichen Besetzungsfaktoren von Iridium auf den M(1)-, M(2)- und M(3)-Positionen (vgl. Abb. 10) bilden ein ternäres System, wobei unabhängig von der Wahl der Faktoren die Bedingung

$$\sum_{i=1}^{3} B_i \cdot (\text{Zähligkeit der Lage M(i)}) = 6$$

erfüllt sein muß, d.h. es sind genau sechs Ir-Atome in der

Elementarzelle zu verteilen. Der restliche Platz auf den Sauerstoff-Oktaederlücken wird dann von insgesamt sechs Kobaltatomen eingenommen.

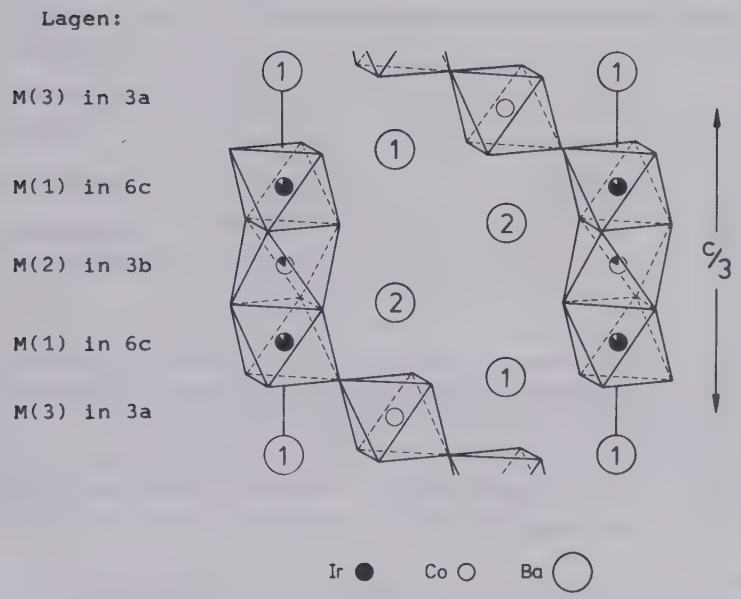


Abb. 10 : Besetzung der Kationenlagen in 12R-$BaIr_{0,5}Co_{0,5}O_3$; idealisierter Schnitt durch die (110)-Ebene, Bezeichnung der Co/Ir- und Ba-Positionen nach Tabelle 13.

Tabelle 13 : Atomlagen für 12R-$BaIr_{0,5}Co_{0,5}O_3$ (Raumgruppe $R\bar{3}m \triangleq D_{3d}^5$ Nr. 166; trigonale Aufstellung a = 5,721(3) Å, c = 28,41(2) Å)

			ideal			verfeinert[x)]
			x	y	z	z
Ba(1)	in	6c	0,	0,	7/24	0,288
Ba(2)	in	6c	0,	0,	3/24	0,127
(11/12 Ir, 1/12 Co)(1)	in	6c	0,	0,	5/12	0,412
(1/6 Ir, 5/6 Co)(2)	in	3b	0,	0,	1/2	spezielle Lage
Co(3)	in	3a	0,	0,	0	spezielle Lage
O(1)	in	18h	1/6	5/6	15/24	+)
O(2)	in	18h	1/6	5/6	11/24	+)

x) Der auf die Intensitäten bezogene R'-Wert beträgt 5,3 % (Temperaturfaktor B = 1/2 für alle Atome).

+) Wegen des geringen Streubeitrags wurde auf eine Verfeinerung der Sauerstofflagen verzichtet.

Abb. 11 gibt eine Übersicht über die Zusammenhänge und die Möglichkeiten einer Verteilung von Kobalt und Iridium auf die Oktaederzentren. Auf dem linken Schenkel des Dreieckdiagramms ist B_1 auf der Grundseite B_2 und auf der rechten Dreieckseite B_3 abgetragen. Aufgrund des Co:Ir-Verhältnisses von 1:1 und der unterschiedlichen Zähligkeiten der Lagen kommen nur Besetzungen auf dem Rand und innerhalb der stark umrandeten Raute in Betracht. Die Eckpunkte A', B',

C', D' und der Mittelpunkt E' repräsentieren folgende Verteilungen:

Tabelle 14 : Besetzungstripel und zugehörige R'-Werte

Punkt	(B_1,B_2,B_3) =	R'-Wert (in %)
A'	(1, 0, 0)	11,5
B'	(1/2, 1, 0)	33,3
C'	(0, 1, 1)	31,5
D'	(1/2, 0, 1)	25,8
E'	(1/2, 1/2, 1/2)	17,4

Zur besseren Orientierung sind bei den Eckpunkten in Abb. 11 in einem stark vereinfachten Teilschnitt durch die (110)-Ebene die Besetzungen mit Ir und Co in Segmentdarstellung hinzugezeichnet (vgl. dazu auch Abb. 10). Der Punkt E' entspricht einer Totalstatistik.

Die sich aus der Rechnung ergebenden R'-Faktoren für die Besetzungsvarianten sind in der zweiten Spalte von Tab. 14 angegeben und in Abb. 11 durch die Größe des Durchmessers eines Kreises um den entsprechenden Punkt symbolisiert.

Obwohl der R'-Faktor des Verteilungsvorschlags A' mit 11,5 % den deutlich günstigsten Wert einnimmt, brachte ein Versuch der Verfeinerung der M(1)-, Ba(1)- und Ba(2)-Positionen keine Verbesserung!

Mit einer Rasterung des Dreieckschemas in Abb. 11 in Zwölftel-Teile in den B_2- und B_3-Koordinaten und in 24stel-Teile in der B_1-Koordinate - entsprechend der doppelt so großen Zähligkeit der M(3)-Lage - wurde um den Punkt A' nach einem weiteren

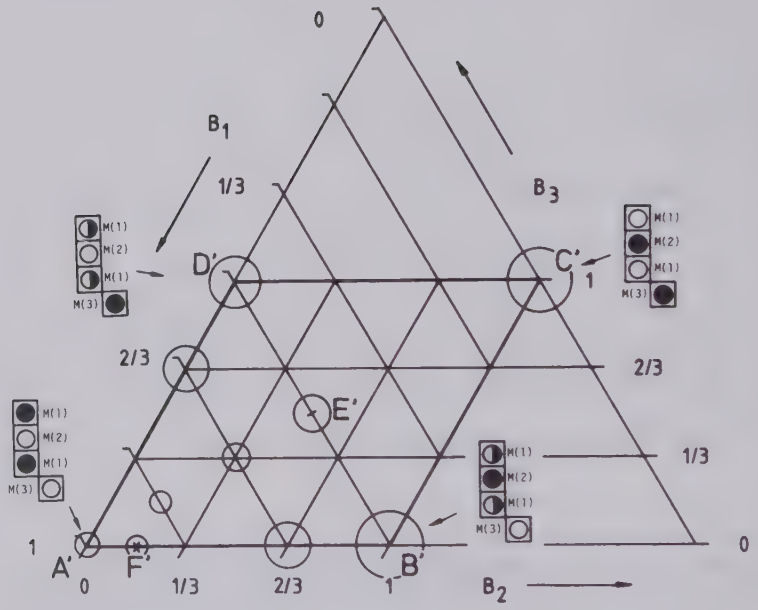


Abb. 11 : Dreieckschema der Besetzungsfaktoren B_1, B_2 und B_3 für Iridium in 12R-$BaIr_{0,5}Co_{0,5}O_3$ (weitere Erläuterungen im Text)

Minimum gesucht. Die gewählte Einteilung erwies sich im weiteren Verlauf als genügend fein. Ein Teil der Rechenergebnisse ist auf die bereits vorgestellte Art mit Kreisen, deren Radius sich proportional zum jeweiligen R'-Faktor verhält, wiedergegeben, um den Einfluß der Besetzungsart der Oktaederlücken auf den Korrelationsfaktor R' zu verdeutlichen.

Als neuer Ausgangspunkt für Lageverfeinerungen bot sich daraufhin der in Abb. 11 mit F' bezeichnete Punkt mit (B_1,B_2,B_3) = (11/12,1/6,0) und R' = 10,4 % an. Die Rechnungen führten bei einer Schrittweite von Δz = 0,001 , das entspricht 0,028 Å, zu einem R'-Wert von 5,95 % (Temperaturfaktor B = 0 für alle Atome) und für B = 1/2 zu 5,3 %. Die verfeinerten Lageparameter gehen aus der rechten Spalte (z verfeinert) von Tab. 13 hervor.

Die beobachteten (I_o) und berechneten (I_c) Intensitäten sind zusammen mit der zugehörigen Indizierung in Tab. 15 enthalten.

Nach den vorliegenden Ergebnissen befinden sich im Dreierblock zentral (M(2)) etwa 17 % Iridium und 83 % Kobalt, terminal (M(1)) ca. 91 % Ir und 9 % Co, während die isolierten Oktaeder nur Co enthalten. Das Besetzungsverhältnis von Co und Ir in den Kationenlagen ist in Abb. 10 durch anteilige Kreissegmente veranschaulicht.

Unter Vergrößerung des M-M-Abstands von 2,37 Å auf ~2,50 Å rücken die M(1)-Atome (in 6c) der M_3O_{12}-Gruppe vom Zentralatom M(2) (in 3b) weg. Die in direkter Nachbarschaft zum Zentraloktaeder befindlichen Ba(2) bewegen sich um ~0,06 Å in z-Richtung auf diesen zu. Gleichsinnig dazu, aber um etwa den doppelten Betrag (~0,10 Å), verschieben sich die Ba(1)-Atome.

Für 12R-$BaIr_{0,5}Co_{0,5}O_3$ liegt somit Isotypie zu einer Druckmodifikation von $BaFeO_{3-y}$ [49] , Ba_2NiTeO_6 [50] , 12R-$BaCrO_3$ [65] und zahlreichen Verbindungen des Typs $A_4(B,M)_3\square O_{12}$ [51-56] vor.

Tabelle 15 : Röntgeninterferenzen von 12R-$BaIr_{0,5}Co_{0,5}O_3$

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung
hexagonal: a = 5,721(3) Å; c = 28,41(2) Å
I_o sind beobachtete, I_c nach Verfeinerung (R' = 5,3 %) berechnete Intensitäten

2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber.	hkl *)	I_o	I_c
18,17	249	249	101		180
18,74	265	265	006	269	61
18,96	271	272	12		27
21,87	360	360	104	73	71
23,82	426	426	015	3	12
28,42	603	596	009	597	14
		603	107		602
30,96	712	713	018	1050	46
31,26	726	726	110		1000
36,44	978	976	021		26
		978	1.0.10	262	197
36,67	990	991	$116/11\bar{6}$		70
		998	202		1
37,98	1059	1060	0.0.12		16
38,47	1085	1084 α_1	024	62	34
38,56	1090	1090 α_2			
39,33	1132	1133	0.1.11	151	107
39,69	1152	1152	205		50
42,74	1328	1323	$119/11\bar{9}$	376	26
		1329	027		351
44,60	1440	1440	208	27	27
45,34	1486	1486	1.0.13	33	25
		1657	0.0.15		6
48,44	1683	1683	0.1.14		65
48,76	1704	1702	$12\bar{1}/211$	218	27
		1705	0.2.10		122
		1724	$21\bar{2}/122$		3
-	-	1787	$1.1.12/1.1.\overline{12}$	-	1

Fortsetzung Tabelle 15 :

2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	ber.	hkl	I_o	I_c
50,41	1814	1812	$12\bar{4}/214$	18	17
51,07	1858	1859	2.0.11	60	62
		1879	$21\bar{5}/125$		4
53,89	2053	2052 α_1			
53,99	2060	2062 α_2	$217/12\bar{7}$	196	196
		2127	1.0.16	-	3
		2166	$128/21\bar{8}$		16
55,62	2177	2175 α_1			
55,76	2187	2186 α_2	300	250	186
56,13	2213	2213	0.2.13		38
58,28	2371	2370	0.1.17		71
		2383	$1.1.15/1.1.\overline{15}$		19
		2386	0.0.18		1
58,75	2406	2411	2.0.14	282	52
59,03	2427	2427 α_1			
59,17	2438	2439 α_2	$2.1.10/1.2.\overline{10}$		91
		2444	306/036		18
61,08	2582	2581 α_1			
61,21	2592	2594 α_2	$1.2.11/2.1.\overline{11}$	66	56
63,54 x)	2772	2775	309/039	5	8
		2900	1.0.19		12
65,17	2900				
		2900 α_1			
65,35	2915	2915 α_2	220	225	167
65,60	2934	2939	$1.2.\overline{13}/2.1.13$		37
67,64 x)	3098	3096	2.0.17		72
		3112	$1.1.18/1.1.\overline{18}$		4
68,16	3140	3140	$1.1.14/2.1.\overline{14}$	144	44
		3155	$31\bar{1}/131$		9
		3170	$226/22\bar{6}$		11
69,64 x)	3260	3265	$134/31\bar{4}$	4	7
		3331	$315/13\bar{5}$	-	2

Fortsetzung Tabelle 15:

2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	ber.	hkl	I_o	I_c
		3501	$22\bar{9}/229$	96	5
72,58	3503	3503 α_1			
			$31\bar{7}/137$		78
72,73	3516	3516 α_2			
73,48	3578	3580	$1.2.\overline{16}$	3	3
		3618	$31\bar{8}/13\bar{8}$	24	6
73,99[x]	3621	3626	0.2.19		19
		3806	1.0.22		12
76,35	3820	3822	$2.1.\overline{17}/1.2.17$		62
		3835	3.0.15/0.3.15		8
77,02	3877	3877 α_1		134	
77,25	3897	3896 α_2	$3.1.\overline{10}/1.3.10$		39
		3881	401		2
		3913	2.0.20		1
		3965	$2.2.12/2.2.\overline{12}$		7
78,1[x]	3969	3973	$1.1.21/1.1.\overline{21}$	5	2
		3991	404		4
78,84	4032	4031 α_1			
		4052 α_2	$3.1.11/1.3.\overline{11}$	27	26
79,08	4053				
		4058	045		4
		4137	0.1.23	-	7
81,12	4228	4227 α_1			
		4248 α_2	407	64	43
81,34	4247	4241	0.0.24		22
		4345	048		3
82,8[x]	4373	4353	$1.2.\overline{19}/2.1.19$	32	12
		4391	$1.3.13/3.1.\overline{13}$		19
		4532	0.2.22		6
		4562	$2.2.\overline{15}/2.2.15$		6
	x)	4564	$0.3.18/3.0.18$		2
~85,3		4590	$1.3.\overline{14}/3.1.14$	74	23
		4607	$23\bar{1}/321$		5

Fortsetzung Tabelle 15 :

2 ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	ber.	hkl	I_o	I_c
		4610	4.0.10		20
		4640	2.1.$\bar{2}$0/1.2.20		1
86,73 x)	4715	4718	324/23$\bar{4}$	5	4
87,25	4760	4764	0.4.11	15	12
		4784	32$\bar{5}$/235		1
		4863	2.0.23		4
89,49	4955	4952 α_1	327/23$\bar{7}$	117	45
89,70	4974	4977 α_2			
		4959 α_1	1.1.24/1.1.$\bar{2}\bar{4}$		68
		4984 α_2			
		5032	3.1.$\bar{1}\bar{6}$/1.3.16	-	2
		5071	32$\bar{8}$/238	114	4
90,85	5074	5076 α_1	140/410		90
91,13	5099	5101 α_2			
		5118	4.0.13		9

x) breit

•) Alle Reflexe erfüllen die Rhomboederbedingung -h+k+l = 3n.

4.4.3 10H-$BaIr_{0,3}Co_{0,7}O_{2,83}$

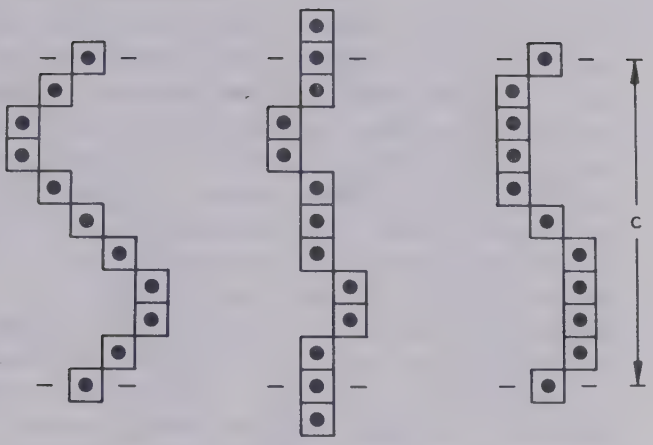
Die aus der hexagonalen Indizierung von $BaIr_{0,333}Co_{0,667}O_{2,90}$ (x = 0,667) und $BaIr_{0,3}Co_{0,7}O_{2,83}$ (x = 0,7) berechneten Zelldimensionen (s. Tab. 7 unter 4.2.1) weisen auf das Vorliegen einer hexagonalen 10-Schichtenstruktur hin. Mit 2,38 - 2,40Å fällt die durchschnittliche Schichtdicke L in den für BaO_3-Schichten üblichen Bereich.

Wie aus den "International Tables" hervorgeht [17], stehen innerhalb einer 10-Schichten-Struktur 16 unterschiedliche Sequenzen von BaO_3-Schichten zur Auswahl, von denen in Perowskit-Stapelvarianten bisher nur zwei vorgefunden wurden:

Nach Einkristalluntersuchungen liegt für 10H-$Ba_{10}W_6Li_4O_{30}$ [57-59] die Schichtfolge $(hcccc)_2$ vor, die durch Ketten von drei eckenverknüpften Oktaedern, die über Ecken mit flächenverknüpften Doppeloktaedern verbunden sind, gekennzeichnet ist (s. Abb. 12 a)). Die Sequenz entspricht der ZHDANOV-Notation /(5)/(5)/, und ist eine von drei möglichen Anordnungen mit $P6_3/mmc$-Symmetrie. Der hexagonale Schichtanteil liegt bei 20 %.

Die zweite Variante aus dieser Gruppe wurde bei 10H-$BaMnO_{3-y}$ aufgefunden [48], und gehört ebenfalls zur R.G. $P6_3/mmc$. Das Oktaedergerüst besteht aus einer abwechselnden Folge von 2er- und 3er-Blöcken flächenverknüpfter Oktaeder, die miteinander über gemeinsame Ecken verbunden sind (s. Abb. 12 b)). Aus der Schichtfolge $(hhchc)_2$ (≙ /2(1)2/2(1)2/) ist ein hexagonaler Packungsanteil von 60 % ersichtlich. Die Phase ist nicht stöchiometrisch, sondern besitzt mit $0,175 < y < 0,20$ ein leichtes Sauerstoffdefizit.

Mit der Schichtfolge $(hhhcc)_2$ (≙ /1(3)1/1(3)1/) besitzt die dritte Variante innerhalb der R.G. $P6_3/mmc$ denselben Anteil an hexagonaler Stapelung. Die Struktur, für die noch kein Vertreter bekannt ist, besteht aus über Einzeloktaeder verbrückten Blöcken von vier flächenverknüpften Oktaedern (s. Abb. 12 c)).



a b c

Sequenz:	$(hccc)_2$	$(hhch)_2$	$(hhhcc)_2$
(ZHDANOV:)	/(5)/(5)/	/2(1)2/2(1)2/	/1(3)1/1(3)1/
Vertreter:	10H-$Ba_{10}W_6Li_4O_{10}$ [57-59]	10H-$BaMnO_3$ [48]	-
R' =	75,3 % $^{\alpha)}$	30,2 % $^{\beta)}$	61,4 % $^{\gamma)}$

Abb. 12: R'-Werte und stark vereinfachte Schnitte durch die (110)-Ebene von Strukturmodellen für $BaIr_{0,3}Co_{0,7}O_{2,83}$ (R.G. $P6_3/mmc$). Verteilung von Co/Ir statistisch.

α) Ideale Lagen für $Ba_{10}B_{10}O_{30}$: Ba in 2d, 4e (z=3/20) und 4f (z=1/20); B in 2a und 2x4f (z=3/5 und 1/5); O in 6h (x=1/6) und 2x12k (x=1/2, z=3/20 bzw. x=1/6, z=11/20).

β) Ideale Lagen s. Tab. 16.

γ) Ideale Lagen für $Ba_{10}B_{10}O_{30}$: Ba in 2c, 4e (z=3/20) und 4f (z=1/20);B in 2a und 2x4f (z=3/5 und 7/10); O in 6h (x=5/6)und 2x12k (x=1/2, z=3/20 bzw. x=1/6, z=11/20).

Im Gegensatz zu den übrigen Raumgruppen, die innerhalb eines 10-Schichtentyps ebenfalls auftreten können ($P\bar{3}m2$, $P\bar{3}m1$ und $P3m1$ [17]), wird in $P6_3/mmc$ die Auslöschung für hkl-Reflexe mit l = 2n gefordert. Die systematische Abwesenheit der entsprechenden Interferenzen bei der Indizierung von $BaIr_{0,333}Co_{0,667}O_{2,90}$ und $BaIr_{0,3}Co_{0,7}O_{2,83}$ (s. Tab. 10) ließ die $P6_3/mmc$-Symmetrie daher wahrscheinlich erscheinen, so daß der Versuch unternommen wurde, in dieser Raumgruppe Intensitätsrechnungen an Pulverdaten von $10H\text{-}BaIr_{0,3}Co_{0,7}O_{2,83}$ mit den in der Fußnote zu Abb. 12 angegebenen Atomlagen durchzuführen. Dazu fanden alle beobachteten Reflexe (I_o) bis $2\theta = 82^o$ sowie die berechneten (I_c) mit einer Intensität ≥ 1 Verwendung (Intensität des stärksten Reflexes = 1000); fielen in einem Winkelbereich mehrere Reflexe zusammen, so wurden sie dann in die Berechnungen mit einbezogen, wenn ihre Gesamtintensität ≥ 1 betrug.

Aufgrund der deutlichen Unterschiede des R'-Werts konnte unter den eingangs angeführten und in Abb. 12 in einem stark vereinfachten Schnitt durch die (110)-Ebene symbolisierten 10H-Schichtfolgen der R.G. $P6_3/mmc$ diejenige, die bereits für $10H\text{-}BaMnO_3$ beschrieben wird (Sequenz $(hhchc)_2$, als Ausgangspunkt für weitere Lage- und Verteilungsverfeinerungen ausgewählt werden. Die angegebenen R'-Faktoren beziehen sich auf eine statistische Verteilung von Co und Ir über alle Oktaederplätze bei einem Temperaturfaktor von B = 0 für alle Atome.

Dem Sauerstoffdefizit wurde durch den Besetzungsfaktor 0,9433 für alle Sauerstoffatome Rechnung getragen, was eine gleichmäßige Verteilung der Fehlstellen bedeutet.

Die Lageverfeinerung erfolgte in Schrittweiten von $\Delta z = 0{,}001$ ($\hat{=}$ 0,024 Å), die M(1)-Besetzung (vgl. Abb. 13; in 2a) mit Iridium wurde in Schritten von 0,1 (d.h. 10 %) variiert.

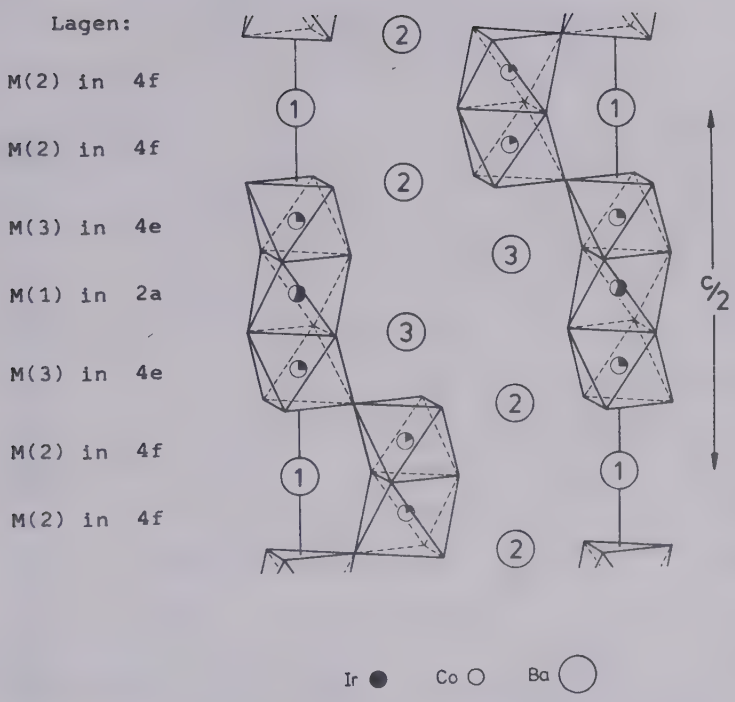


Abb. 13 : Besetzung der Kationenlagen in 10H-$BaIr_{0,3}Co_{0,7}O_{2,83}$; idealisierter Schnitt durch die (110)-Ebene.
Bezeichnung der Co/Ir- und Ba-Positionen nach Tab. 16.

Die Verfeinerung ergab mit den Atomlagen der Tab. 16 und einem isotropen Temperaturfaktor von B = 1/2 für alle Atome einen R'-Wert von 9,8 %.

Die gefundenen und berechneten Intensitäten sind einander in Tab. 17 gegenübergestellt.

Tabelle 16 : Atomlagen für 10H-$BaIr_{0,3}Co_{0,7}O_{2,83}$
(Sequenz $(hchhc)_2$ ≙ /2(1)2/2(1)2/ ;
R.G. $P6_3/mmc$ (≙ D^4_{6h}), Nr. 194);
hexagonal: a = 5,702(3) Å, c = 23,79(2) Å

			ideal			verfeinert[x)]
			x	y	z	z
Ba(1)	in	2b	0,	0,	1/4	
Ba(2)	in	4f	1/3,	2/3,	3/20	0,141
Ba(3)	in	4f	1/3,	2/3,	11/20	0,545
(3/5 Ir, 2/5 Co)(1)	in	2a	0,	0,	0,	
(1/5 Ir, 4/5 Co)(2)	in	4f	1/3,	2/3,	7/10	0,691
(1/4 Ir, 3/4 Co)(3)	in	4e	0,	0,	1/10	0,108
O(1)[+)]	in	6h	1/2,	0,	1/4	
O(2)[+)]	in	12k	5/6,	1/6,	3/20	
O(3)[+)]	in	12k	1/6,	1/3,	1/20	

x) Der auf die Intensitäten bezogene R'-Wert beträgt 9,8 % (Temperaturfaktor B = 1/2 für alle Atome).

+) Die Verteilung des Sauerstoffdefizits erfolgte statistisch (Besetzungsfaktor 0,9433 für alle Sauerstoffatome). Auf eine Lageverfeinerung wurde verzichtet.

Tabelle 17 : Beobachtete (I_o) und berechnete (I_c) Intensitäten für 10H-$BaIr_{0,3}Co_{0,7}O_{2,83}$ (R' = 9,8 %)

hkl	I_o	I_c
002	39	57
100	50	45
101	17	9
102	32	10
103	-	1
006	8	9
104	91	69
105	357	359
106	72	82
008	6	18
110	1224	1000
107		195
112	15	12
108	252	241
200	-	1
202	-	4
0.0.10	28	32
203	-	2
109	31	51
116	11	12
204	53	51
205	262	268
1.0.10	72	73
206	41	57
118	28	38
207	87	94
0.0.12		3
1.0.11		14
208	139	141
210	3	6

hkl	I_o	I_c
212	73	1
1.0.12		74
1.1.10	6	7
209	28	33
214	22	18
215	84	103
1.0.13	51	4
2.0.10		49
0.0.14	-	2
216	23	26
300	291	183
217		72
302		3
1.1.12		10
2.0.11		12
1.0.14	-	7
218	116	104
2.0.12	54	57
219	58	25
306		3
1.0.15		42
0.0.16	3	4
2.1.10	53	42
1.1.14	-	6
308	6	11
220	198	166
1.0.16		6
222		2
2.1.11	5	9
2.0.14	6	10

Fortsetzung Tabelle 17 :

hkl	I_o	I_c
310	81	2
2.1.12		51
3.0.10		4
1.0.17		8
226	64	2
314		7
2.0.15		52
1.1.16	61	16
315		41
2.1.13	4	3
316	12	10
228	25	8
1.0.18		14
2.0.16	40	8
317		29
3.0.12		4
2.1.14	6	6
318	61	43
2.2.10	40	16
2.0.17		8
319		11
404	43	5
2.1.15		39
1.1.18	-	2

Die Besetzungen der Oktaederzentren sind in Abb. 13 anhand eines idealisierten Schnitts durch die (110)-Ebene von 10H-$BaIr_{0,3}Co_{0,7}O_{2,83}$ symbolisiert.

Zur Besetzungsverfeinerung wurde ein entsprechend modifiziertes Besetzungsdreieck wie für die 12R-Rechnungen verwendet. Dabei konnte aber kein derartig ausgeprägtes Minimum wie im Fall 12R-$BaIr_{0,5}Co_{0,5}O_3$ aufgefunden werden. Für die angegebenen Ir-Anteile gelten deshalb Toleranzen von etwa $\pm$ 0,1 bis 0,2.

Nach den erhaltenen Daten sind sämtliche Oktaederzentren gemischt mit Co und Ir besetzt, wobei der Ir-Anteil in der zentralen Lage innerhalb des Dreierblocks am höchsten (60 % in M(1)) und in den Doppeloktaedern am kleinsten (20 % in M(2)) ist (M(3): 25 % Ir).

Die Atome in 4e verlassen unter Abstandsvergrößerung zu 2a ihre idealen Lagen (M(4e) - M(2a) = 2,57 Å, gegenüber 2,38 Å ideal). Die M(2)-Atome in 4f-Position rücken um 0,43 Å bis auf 2,81 Å voneinander weg. In 9R-$BaRuO_3$, 12H-$BaCoO_{2,6}$, den Edelmetallhaltigen Stapelvarianten mit hexagonaler $BaTiO_3$-Struktur und den vorstehend beschriebenen Ergebnissen der 5H-$BaIr_{0,2}Co_{0,8}O_{2,80}$- und 12R- $BaIr_{0,5}Co_{0,5}O_3$-Strukturbestimmungen werden gleichsinnige Auslenkungen ähnlicher Größenordnung gefunden.

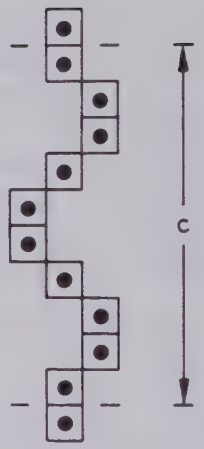
Die Ba-Atome rücken um 0,21 Å (Ba(2) in 4f) und um 0,12 Å (Ba(3) in 4f) aus ihren idealen Lagen in Richtung der M(1)-Atome in der Mitte des Oktaeder-Dreierblocks.
Dieses Verhalten steht ebenfalls im Einklang mit früheren Strukturbestimmungen an Verbindungen mit ähnlichem Bauprinzip.

Die für 10H-$BaIr_{0,3}Co_{0,7}O_{2,83}$ vorgefundene Stapelfolge der Sequenz hhchchhchc ist eng verwandt mit der 9R-Struktur (Sequenz $(hhc)_3$) und dem 4H-Typ (Sequenz $(hc)_2$) und könnte als Mischung der beiden Stapelvarianten verstanden werden, während sich bei den beiden anderen 10H-Varianten der Sequenz $(hcccc)_2$ und $(hhhcc)_2$ ein derartiger Vergleich mit den im System $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-y}$ auftretenden Phasen und den dazugehörigen Schichtfolgen (s. Tab. 18) nicht durchführen läßt.

Bei dieser Betrachtungsweise fiel unter den restlichen 13 Sequenzen für eine 10-Schichtenstruktur eine weitere Variante mit der Stapelfolge hcchcchchc auf, die mit einer abwechselnden Aufeinanderstapelung von hexagonalen Elementarzellen mit hexagonaler $BaTiO_3$-Struktur (Sequenz $(hcc)_2$) und des 4-Schichtentyps (Sequenz $(hc)_2$) vergleichbar ist . In Abb. 14 ist die Sequenz in einem vereinfachten Schnitt durch die (110)-Ebene wiedergegeben. Die zugehörige Raumgruppe ist $P\bar{6}m2$. Sie besitzt im Gegensatz zur R.G. $P6_3/mmc$ keine Auslöschungsbedingungen. Dennoch wurde sie als viertes Modell in die Intensitätsberechnungen einbezogen, um die Stichhaltigkeit des Strukturmodells für 10H-$BaIr_{0,3}Co_{0,7}O_{2,83}$ einer

Abb. 14 :

Stark vereinfachter Schnitt durch die (110)-Ebene der 10H-Sequenz hcchcchchc (≙ /32/23/; R.G. $P\bar{6}m2$ Nr. 187). Ideale Lagen für $Ba_{10}B_{10}O_{30}$: Ba in 1a, 1f, 2g (z= 3/10), 2i (z=1/10) und 2x 2h (z=1/5 und 2/5); B in 2h (z=1/20), 2x2g (z=3/20) und 9/20) und 2x2i (z=5/20 und 7/20); O in 3j (x=1/2), 3k (x=1/6) und 4x6n (x=1/2 und z=3/10, x=1/6 und z=1/10, x=5/6 und z=1/5 bzw. x=5/6 und z=2/5).



R' = 33,8 %

weiteren Kontrolle zu unterwerfen.

Mit einer Totalstatistik auf den Oktaederplätzen und dem Temperaturfaktor B = 0 für alle Atome liegt der R'-Faktor mit 33,8 % in einem ähnlich guten Bereich wie für die Sequenz $(hhchc)_2$ (s. Abb. 12). Daß das Modell trotzdem nicht die wahre Struktur wiederspiegelt, zeigte sich rasch daran, daß jeder Versuch einer Verfeinerung den R'-Wert nicht unter 31 % fallen ließ.

4.5 Diskussion

Im System $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-y}$ sind unter den angewandten Reaktionsbedingungen neben den reinen $BaIrO_3$- und $BaCoO_{3-y}$-Phasen Ir/Co-haltige Stapelvarianten vom 6H-, 12R-, 4H-, 10H- und 5H-Typ existent. Eine Übersicht der Strukturen gibt Tab. 18, Abb. 15, bzw. Abb. 21 (unter 5.4).

Das stets stöchiometrisch zusammengesetzte $BaIrO_3$ - kristallisiert im Temperaturbereich von 800 - 1300°C in einer dem 9R-Typ verwandten, jedoch stark deformierten Struktur. Bei einem Vergleich der auf die 9R-Zelle bezogenen Gitterkonstanten von HT(2)-$BaIrO_3$ (a = 5,750(10) Å, c = 22,25(5)Å) und 9R-$BaRuO_3$ (a = 5,749(3) Å, c = 21,61(1) Å (5.2.1)) fällt neben dem praktisch übereinstimmenden a der starke Anstieg von c auf. Der mittlere Schichtabstand L (Tab. 7) der BaO_3-Schichten liegt gegenüber 2,40 Å in 9R-$BaRuO_3$ bei dem hohen Wert von 2,47 Å. Einen noch stärkeren Anstieg von L auf 2,62 Å zeigt die TT-Modifikation von $BaIrO_3$ (Pseudo-2H-Zelle: a = 5,735(5) Å, c = 5,246(5) Å), während a in die übliche Größenordnung fällt. Da die Ionenradien von Ir^{4+} (0,625 Å [66]) und Ru^{4+} (0,620 Å) praktisch übereinstimmen, können die Änderungen allein mit der unterschiedlichen Elektronenkonfiguration von Ir^{4+} (t_{2g}^5) und Ru^{4+} (t_{2g}^4) in Beziehung gesetzt werden. Im Gegensatz zu Ru^{4+} mit 2 ungepaarten Elektronen steht Ir^{4+} nur ein ungepaartes Elektron zur Verfügung. In Übereinstimmung damit zeigen die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchungen, daß in den $BaIrO_3$-Phasen die Konzentration an freien Elektronen gegenüber 9R-$BaRuO_3$ abgenommen hat, wobei zu TT-$BaIrO_3$ mit dem höheren L besonders große Unterschiede bestehen.

In HT(2)-$BaIrO_3$ ist kein Ersatz von Ir durch Co möglich. Die Ir-reichste Co-haltige Phase gehört zum 6H-Typ mit 33,3 % Co ($Ba_3CoIr_2O_9$); sie besitzt das ideale Ir/Co-Verhältnis, um im hexagonalen $BaTiO_3$-Typ flächenverknüpfte Ir_2O_9-Doppel- und CoO_6-Einzeloktaeder auszubilden [11].

Tabelle 18 : Übersicht der Strukturen im System $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-y}$

Bezeichnung	Sequenz			h-Anteil (%)	x
9R	$(hhc)_3$	≙ (2)(1)	$R\bar{3}m$	66,7	
6H	$(hcc)_2$	≙ /(3)/(3)/	$P6_3/mmc$	33,3	0,333 - 0,4
12R	$(hhcc)_3$	≙ (3)(1)	$R\bar{3}m$	50	0,5
4H	$(hc)_2$	≙ /(2)/(2)/	$P6_3/mmc$	50	0,5 - 0,7
10H	$(hhchc)_2$	≙ /2(1)2/2(1)2/	$P6_3/mmc$	60	0,667 - 0,7
5H	hhccc	≙ (4)(1)	$P\bar{3}m$	40	0,8 - 0,9
12H	$(hhhccc)_2$	≙ /1(4)1/1(4)1/	$P6_3/mmc$	50	1
2H	hh	≙ /(1)/(1)/	$P6_3/mmc$	100	1

Abweichungen hiervon werden allein auf der Co-reichen Seite in geringem Maße toleriert.

Mit x = 0,5 entsteht als TT-Phase eine 12R-Stapelvariante. Ebenso wie im 6H-Typ (x = 0,333) ist der Einzeloktaeder mit Co besetzt; das Ir befindet sich ausschließlich im flächenverknüpften Dreierblock und zwar hauptsächlich in den beiden äußeren Oktaederpositionen, während der Zentraloktaeder zum überwiegenden Teil mit Co belegt wird (Tab. 13 und Abb. 10). Innerhalb des Dreierblocks hat der M-M-Abstand gegenüber den idealen Lagen (2,37 Å) auf 2,51 Å zugenommen.

Bei höheren Reaktionstemperaturen bildet sich für x = 0,5 eine 4H-Phase. Da sie im Gegensatz zu der für das gleich Ir/Co-Verhältnis bei tieferen Temperaturen existenten 12R-Phase jedoch ein Sauerstoffdefizit besitzt, besteht zwischen 4H- und 12R-Typ keine Polymorphie. Der 4H-Typ weist auf der Co-reichen Seite eine Phasenbreite auf (x = 0,5 - 0,7); im gesamten Bereich bleibt $\overline{Ox}$ mit etwa +3,8 konstant.

Die bei höheren Co-Gehalten (x = 0,667 - 0,7) in einem mittleren Temperaturbereich beständige, ebenfalls sauerstoffdefizitäre 10H-Phase ist mit 10H-$BaMnO_{3-y}$ isotyp. In dem aus flächenverknüpften Zweier- und Dreiergruppen bestehenden Oktaedergerüst (Abb. 13) verteilt sich das Ir über alle Zentren (Tab. 16). Gegenüber den idealen Lagen (2,38 Å) haben sich die M-M-Abstände sowohl in den Doppel- (2,81 Å) als auch in den Dreiergruppen (2,57 Å) aufgeweitet.

In der 5H-Struktur, die bei weiter steigendem Co-Gehalt (x = 0,8 - 0,9) auftritt, befindet sich das Ir wie im 6H-, 12R- und 10H-Typ ausschließlich in flächenverknüpften Oktaedern (hier einer Dreiergruppe), wobei der M-M-Abstand gegenüber den idealen Lagen (2,40 Å) auf 2,57 Å zugenommen hat. Für das Sauerstoffdefizit liegt eine gleichartige Ordnung wie in 12H-$BaCoO_{3-y}$ vor, indem zwei ursprünglich (ohne Defizit) eckenverbundene Oktaeder in zwei unverknüpfte

Tetraeder übergehen (Abb. 4, 9 und 10).

Das einander entsprechende Verhalten von 5H-Phase und 12H-$BaCoO_{3-y}$ wird bei einem Vergleich der Sequenzen (Tab. 18) verständlich. Als einzige Strukturen des Systems $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-y}$ enthalten 5H und 12H eine Folge von drei kubisch (c) gepackten Barium-Sauerstoffschichten. Sind die Sauerstoffehlstellen so geordnet, daß die mittlere Schicht die Zusammensetzung $BaO_2\square$ erhält, können sich Tetraederdoppelschichten (Abb. 4, 9 und 10) ausbilden und die Idealzusammensetzung für den 5H- und 12H-Typ lautet $B_5M_5O_{14}\square$ bzw. $Ba_{12}M_{12}O_{34}\square_2$. Die restlichen hier aufgefundenen Strukturen weisen höchstens eine Folge von zwei c-Schichten auf und es besteht keine Möglichkeit zur Ausbildung einer derartigen Fehlstellenordnung. In Übereinstimmung hiermit ergeben die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen (s. unter 5.3) für die sauerstoffdefizitäre 4H-, 10H- und 12H-Phase keine Anzeichen für die Bildung von MO_4-Tetraedern.

Zum Vergleich der Gitterkonstanten sind a und der durchschnittliche Schichtabstand L aus Tab. 7 in Abb. 15 in Abhängigkeit von x aufgetragen. Innerhalb aller Ir/Co-Phasen liegt L zwischen 2,36 und 2,40 Å, wie das Schaubild zeigt, fügt sich der a-Wert von 12H-$BaCoO_{2,47}$ auffallend gut in den Gang derjenigen der 5H-Phasen ein.
In jedem Phasenbereich nimmt L mit steigendem Co-Gehalt ab. Wächst innerhalb eines Phasengebiets das Sauerstoffdefizit, werden die Kurven, besonders beim L-Wert flacher. Sehr gut ist das innerhalb der 4H-Phase zu sehen, bei der für x = 0,5 bis 0,667 ein konstantes, für x = 0,7 aber ein größeres Anionendefizit bestimmt wurde. Der lineare Teil dieser L-Kurve besitzt in etwa dieselbe Steigung wie im 6H-Bereich, in dem sich der Oxydationsgrad ebenfalls nicht ändert.

In der Reihe 6H, 12R, 4H und 10H steigt der Anteil hexagonal gepackter Schichten von 33,3 % auf 60 % (vgl. Tab. 18). In gleicher Richtung verhalten sich die Schichtabstände so, daß L immer höher liegt als der Trend der vorhergehenden Phase erwarten läßt. Das ist darauf zurückzuführen,

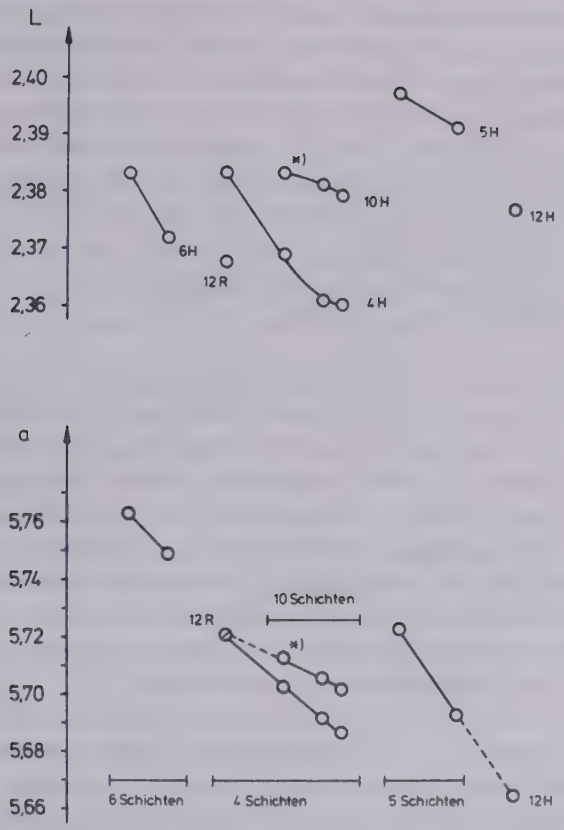


Abb. 15 : Zellparameter a und L (jeweils in Å) für das System $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-y}$ in Abhängigkeit von x

*) leicht inhomogen

daß jede h-Stapelung eine Flächenverknüpfung der Oktaeder bedingt, welche gegenüber deren Eckenverknüpfung (bei c-Stapelung) zu einer Abstandsverkürzung zwischen den zentralen Metallionen führt. Dieser elektrostatisch ungünstigen Anordnung (3. PAULING'sche Regel) versuchen die Kationen durch Auslenkung aus den Oktaederzentren unter Abstandsvergrößerung auszuweichen, so daß ein steigender h-Anteil von einer Gitteraufweitung begleitet wird. Einen gleichartigen Gang zeigen neben der Reihe $BaFe_{1-x}Ru_xO_{3-y}$ [36] auch Systeme mit nur einem Übergangsmetall (z.B. $BaMnO_{3-y}$ [48] und $Ba_{1-x}Sr_xMnO_{3-y}$ [67]).

Der Anstieg des L-Werts beim Übergang von 12R nach 4H bei x = 0,5 - beide Sequenzen haben denselben hexagonalen Anteil - ist durch den unterschiedlichen Sauerstoffgehalt der beiden Modifikationen erklärbar, wobei nicht ausgeschlossen werden kann, daß weitere strukturbedingte Parameter Einfluß nehmen. Besonders für das 5H-Gebiet müssen neben hexagonalem Packungsanteil (Rückgang auf 40 %) und Sauerstoffdefizit noch weitere Faktoren bestimmend sein, denn sonst dürften neben den L- auch die a-Werte nicht so deutlich vom bisherigen Trend abweichen.

Eine Erklärung für die im Vergleich zu den anderen Phasen auffallend starke Zunahme der Gitterkonstanten im 5H-Gebiet könnte in einem Verlust an Gitterzusammenhalt zu finden sein, der dadurch entsteht, daß im 5H- wie auch im 12H-Typ in c-Richtung nach jeweils 5 bzw. 6 Schichten genau diejenige Sauerstoffposition unbesetzt bleibt, die bei einem vollständig besetzten Anionengitter das zur Eckenverknüpfung von zwei Sauerstoffoktaedern notwendige gemeinsame Sauerstoffatom enthält. Die für die übrigen hexagonalen Perowskitstapelvarianten (außer 2H-$BaNiO_3$-Typ) typische Raumnetzstruktur der Sauerstoffpolyeder geht somit unter einer Aufweitung des Gitters verloren.

Dieselbe Sonderstellung der 5H-Gitterkonstanten wird im System $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$ (s. unter 5.2) beobachtet: wie ein vorweggenommener Vergleich innerhalb der a- und L-Spalten der Tab. 20 zeigt, ist entgegen dem allgemeinen Trend dieser Werte für die 5H-Elementarzelle ebenfalls eine starke Aufweitung festzustellen.

Abb. 16 gibt den Verlauf der Zellabmessungen innerhalb des 5H-Gebiets (x = 0,75 - 0,95) der Reihe $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$ in Abhängigkeit von x wieder. Insbesondere der a-Wert der miteingezeichneten Zellkonstanten von 12H-$BaCoO_{2,47}$ (c entsprechend umgerechnet, s. Unterschrift zu Abb. 16) fügt sich auch hier so gut wie im Ir-System (Abb. 15) in den vorgegebenen Gang der 5H-Werte ein.

Das c/a-Verhältnis liegt im kubischen Perowskit bei 1,225. Für hexagonale Perowskitstapelvarianten kann aus der Berechnung von 3L/a direkt die hexagonale Deformation abgelesen werden. Die Werte für das System $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-y}$ sind ebenfalls in Tab. 7 angegeben. Auffallend ist die starke Deformation für Pseudo-2H-$BaIrO_3$, was im direkten Zusammenhang mit der ungewöhnlich großen Zellkonstante c steht. Innerhalb der Serie ist mit steigendem Co-Gehalt eine leichte Zunahme der Deformation zu beobachten. Da alle Werte mit Ausnahme von Pseudo-2H(A)-$BaCoO_{3-y}$ (s.u.) höher als im kubischen Idealfall liegen, bedeutet dies eine zunehmende Streckung der Raumdiagonale in der ursprünglich kubischen Perowskit-Elementarzelle. Das 3L/a-Verhältnis von Pseudo-2H(A)-$BaCoO_{3-y}$ zeigt dagegen eine Stauchung in Richtung der Raumdiagonalen an.

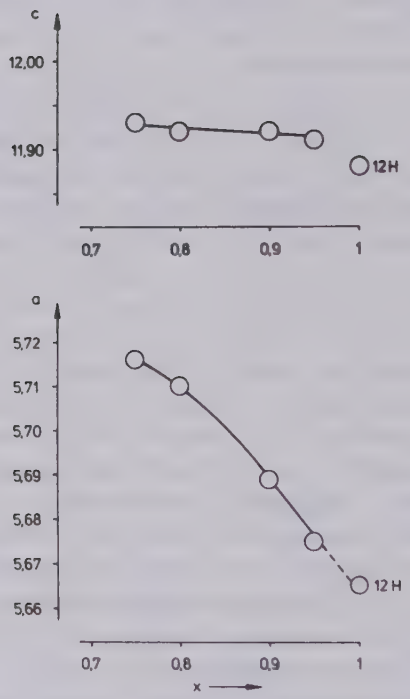


Abb. 16 : Zellparameter der 5H-Phasen der Reihe $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$ in Abhängigkeit von x (x = 0,75 - 0,95 ; s. Tab. 20). Zum Vergleich sind die Werte von 12H-$BaCoO_{2,47}$ (x = 1) nach Umrechnung von c auf 5 Schichten (c x 5/12 = 11,88 Å) miteingezeichnet.

5 System $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$

5.1 Einleitung

Stöchiometrisches $BaRuO_3$ ist unter Normalbedingungen zu erhalten und kristallisiert in einem rhomboedrischen 9-Schichtentyp (9R) mit der Stapelfolge $(hhc)_3$; R.G. $R\bar{3}m$ [13]. Dagegen enthält ein an der Luft dargestellter reiner Co-Perowskit ein Sauerstoffdefizit ($BaCoO_{3-y}$) und kristallisiert unterhalb 890°C im 2H-Typ (Sequenz $(h)_2$; R.G. $P6_3/mmc$) [20-23], der sich zwischen 890° und 925°C in eine zweite Phase mit 12H-Struktur umwandelt [21,23]. Weitere Details werden in Kapitel 3 mitgeteilt. Der einzige bisher bekannte Mischkristall dieser Reihe, $Ba_3CoRu_2O_9$, kristallisiert in der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur (Sequenz $(hcc)_2$; a = 5,75$_6$ Å, c = 14,13$_0$ Å) mit geordneter Verteilung der Co- und Ru-Kationen über die Oktaederpositionen: zwei Ru_2O_9-Gruppen sind über CoO_6-Einzeloktaeder verbrückt [11,46].

5.2 Darstellung, Struktur und Analyse

5.2.1 Allgemeines

Ausgangsprodukt für die jeweils ca. 1/200 molaren Ansätze war das in einer Achatreibschale sorgfältig verriebene stöchiometrische Gemisch aus $BaCO_3$, Ru und Co, das in Tiegeln aus Sinterkorund an der Luft umgesetzt wurde (vgl. 14.2).

Zur Untersuchung der Phasenverhältnisse im System $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$ wurde die Reaktion für ausgewählte Zusammensetzungen (x = 0,05; 0,2; 0,333; 0,5; 0,8; 0,9) ausgehend von 650°C nach jeweils etwa einem Tag unterbrochen, das Präparat bei der Reaktionstemperatur dem Ofen entnommen und die gebildeten Produkte nach dem Abkühlen an der Luft röntgenographisch identifiziert. Waren keine weiteren

Veränderungen erkennbar, schloß sich nach gründlichem Verreiben und einer Temperatursteigerung um 50°C der nächste, dem oben beschriebenen entsprechende Schritt an. Auf der Co-reichen Seite waren für $x \geq 0,9$ bei Temperaturen oberhalb 900°C starke Sintererscheinungen zu beobachten, so daß diese Temperatur nicht überschritten wurde.

Die Darstellung weiterer Präparate geschah unter Einbeziehung der bereits gewonnenen Kenntnis der Phasenverhältnisse. Die Reindarstellung der einzelnen Phasen gelang jeweils bei der in Tab. 19 angegebenen Reaktionsführung. Die Produkte fielen grauschwarz bis schwarz und mit zunehmendem Co-Gehalt und steigenden Temperaturen leicht bis stark gesintert an.

Die graphische Darstellung der Ergebnisse für Reaktionstemperaturen ≧ 900°C in Abb. 17 zeigt, daß in Abhängigkeit vom Ru/Co-Verhältnis sowie der Darstellungstemperatur in Richtung steigenden Co-Gehalts folgende Phasen existent sind: 9R (Sequenz $(hhc)_3$); 4H(1) (Sequenz $(hc)_2$); 6H (Sequenz $(hcc)_2$); 4H(2) (Sequenz $(hc)_2$); 5H (Sequenz hhccc); 12H (Sequenz $(hhhccc)_2$). Zur Unterscheidung der bei unterschiedlichem Ru/Co-Verhältnis auftretenden 4H-Phasen wurden diese mit 4H(1) und 4H(2) bezeichnet.

Das Diagramm gibt die aus dem Winkelbereich von $2\vartheta = 25°$ bis 35° der Zählrohraufnahmen ersichtlichen Intensitätsverhältnisse der einzelnen Phasen wieder, wie sie bei aufsteigender Temperatur beobachtet wurden.

Die Gitterkonstanten, Dichtewerte und Analysendaten finden sich in Tab. 20. Der Ba-Gehalt und die Pyknometerdichte fallen jeweils in den Fehlerbereich der berechneten Werte. Am Beispiel von $x = 0,333$; 0,4 und 0,8 konnte weiterhin keine Abhängigkeit des mittleren Oxydationsgrads ($\overline{Ox}$) von der Darstellungstemperatur festgestellt werden. Für $x = 0,8$ erbrachte z.B. weder 6-tägiges Erhitzen auf 600°C noch eintägiges auf 1100°C gegenüber dem bei 900° - 1000°C dargestellten Präparat eine Veränderung. Bis auf die

Tabelle 19 : Glühzeiten (d = Tag, h = Stunde) und -temperaturen im System $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$

x = 0:	3d 900, 14d 1000, je 1d 1100 und 1200°C
x = 0,1:	je 1d 850, 900, 950, 1000, 1050, 2d 1150, 4d 1300, 1d 1350°C
x = 0,25:	5h 1150, 2d 1200°C
x = 0,29:	1d 900, 2x7h 1100, 3h 1200°C
x = 0,333:	je 1-5d 650, 700, 3x750, 800, 900, 2x1000, 1100°C
x = 0,4 und 0,45:	je 2-3d 650, 800, 900, 1000°C, dann für
x = 0,4:	1d 1050, 2h 1100°C, für
x = 0,45:	3d 1100°C
x = 0,5: wie für x=0,333, dann	3 h 1200, 22h 1150°C
x = 0,6	je 1d 700, 950, 5x1-2d 1000, 16h 1050°C
x = 0,667(6H):	1d 1000, 3x1-3d 1050°C
x = 0,667(4H):	je 2d 900, 1100, 3h 1150°C
x = 0,75(5H):	je 1d 650, 800, 2x3d 900, 3d 1000°C
x = 0,75(4H):wie x=0,75(5H),dann	1d 1200°C
x = 0,8 und 0,9:	je 1d 650, 700, 5x1-4d 750, 5d 800, 2x3d 900°C
x = 0,95	1d 650, 3x3-6d 800, 1d 850°C
x = 1: s. unter 3.2	

Tabelle 20 : Gitterkonstanten (in Å), hexagonale Deformation (3L/a), Dichtewerte und Analysendaten für das System $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$

x	a	c	Struktur	L	3L/a[c]	ϱ (g/cm³) gef.	ϱ (g/cm³) ber.	$\overline{Ox}$	3-y	Ba (in %) gef.	Ba (in %) ber.
0	5,749(3)	21,61(1)	9R	2,401	1,253	6,55(5)	6,81	3,96[b]	2,98	47,9	47,95
0,05[d]	5,748(3)	21,57(1)	9R	2,397	1,251						
	5,734(3)	9,490(5)	4H	2,373	1,241						
0,1	5,733(3)	9,502(5)	4H	2,376	1,243	6,77(5)	6,93	3,96[b]	2,98	49,1	48,67
0,2[d]	5,734(3)	9,506(5)	4H	2,377	1,243						
	5,740(3)	14,09(1)	6H	2,348	1,227						
0,25	5,744(3)	14,09(1)		2,348	1,226	6,60(5)	6,83	3,98	2,99	50,1	49,78
0,29	5,749(3)	14,11(1)		2,352	1,227			+3,96	2,98	50,1	50,09
0,333	5,755(3)	14,12(1)		2,353	1,227	6,43(5)	6,70	+3,98	2,99	50,6	50,42
0,4	5,753(3(	14,14(1)		2,357	1,229			+3,92	2,96	51,3	51,07[a]
0,45	5,741(3)	14,09(1)	6H	2,348	1,227			+3,88	2,94	51,3	51,54[a]
0,5	5,724(3)	14,03(1)		2,338	1,226	6,29(5)	6,61[a]	+3,86	2,93	51,8	51,98[a]
0,6	5,697(3)	13,97(1)		2,328	1,226	6,54(5)	6,60[a]	+3,84	2,92	52,9	52,85[a]
0,667	5,688(3)	13,94(1)		2,323	1,225	6,44(5)	6,56[a]	+3,84	2,92	53,3	53,43[a]
0,667	5,682(3)	9,403(5)		2,351	1,241	6,31(5)	6,50[a]	+3,86	2,93	53,7	53,40[a]
0,75	5,678(3)	9,410(5)	4H(2)	2,353	1,243	6,06(5)	6,30[a]	+3,62	2,81	54,1	54,54[a]
0,75	5,716(3)	11,93(1)		2,386	1,252			+3,46	2,73	54,7	54,83[a]
0,8	5,710(3)	11,92(1)		2,384	1,253	6,04(5)	6,11[a]	+3,38	2,69	55,0	55,44[a]

Fortsetzung Tabelle 20 :

x	a	c	Struktur	L	3L/a[c]	ϱ (g/cm³) gef.	ϱ (g/cm³) ber.	$\overline{Ox}$	3-y	Ba (in %) gef.	Ba (in %) ber.
0,9	5,689(3)	11,92(1)	5H ↓ 5H	2,384	1,257			+3,14	2,57	56,6	56,85[a]
0,95	5,675(3)	11,91(1)		2,382	1,259	5,85(5)	5,97[a]	+3,08	2,54	57,7	57,49[a]
0,99[e]	5,668(5)	11,90(1)		2,380	1,260						
1	5,665(3)	28,52(2)	12H	2,377	1,259			2,94	2,47	57,8	58,25[a]
1	5,712(3)	4,506(5)	Ps-2H(A)	2,253	1,183			3,46	2,73	57,2	57,24[a]
1[f]	5,638(3)	4,757(5)	2H	2,379	1,266	6,08(5)	6,14	3,71	2,86	56,5	56,78[a]

a Unter Berücksichtigung des analytisch ermittelten Sauerstoffdefizits berechnet.

b unlöslich in HCl, HNO_3 und Königswasser; löslich in 48 %iger HBr.

c Kubischer Perowskit: 1,2247

d zweiphasig

e leicht inhomogen

f weitere $BaCoO_{3-y}$-Typen s. unter 3.2.2

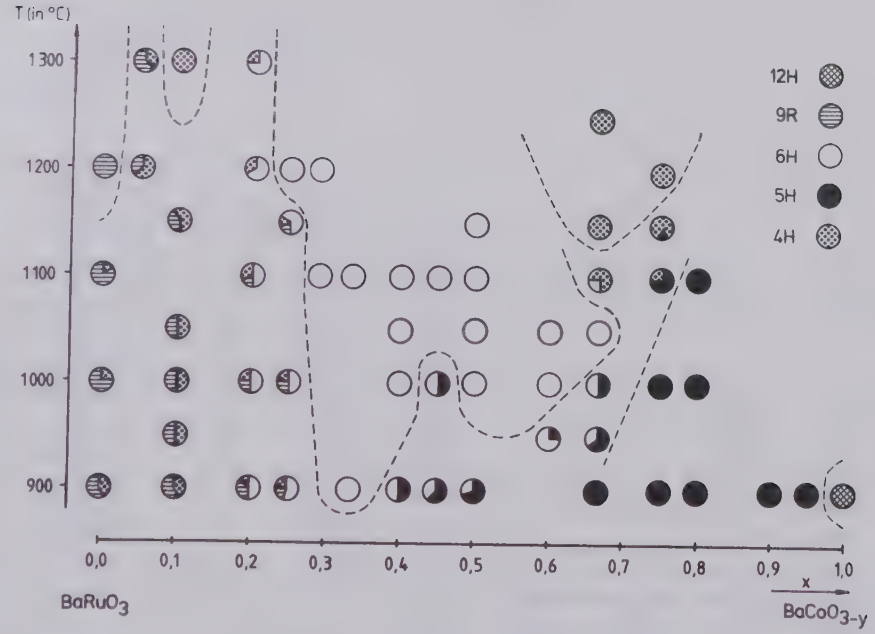


Abb. 17 : Existenzbereiche hexagonaler Perowskitstapelvarianten im System $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$ in Abhängigkeit von x und der Temperatur

Zählrohraufnahmen der Verbindungen mit x = 0,4 und 0,45 ist in allen Beugungsdiagrammen eine $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung erkennbar. In einigen Fällen wurden auch bei Präparaten, die nicht homogen erhalten werden konnten (x = 0,05; 0,2 und 0,99), die Gitterkonstanten der auftretenden Phasen ermittelt. Sie sind ebenfalls in Tab. 20 aufgeführt.

Zur Bestimmung des Oxydationsgrads (mit HCl) und der Dichte s. 14.5 .

Durch die etwas knappe Einwaage von ca. 120 mg streuen die gefundenen Werte für $\overline{Ox}$ und Ba-Gehalt etwas stärker als beispielsweiśe im System $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-y}$ (Kap. 4).

Die Verbindungen mit x = 0,1 und $BaRuO_3$ erwiesen sich außer in HCl auch in Salpetersäure und Königswasser als praktisch unlöslich. Die Zersetzung gelang aber mit 48 %iger heißer Bromwasserstoffsäure, wodurch eine Ba-Analyse und die Oxydationsgradbestimmung - Ru wird in diesem Fall zur dreiwertigen Stufe reduziert - ebenfalls möglich wurde.

Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen zeigten, daß keines der Präparate CO_3- oder OH-Gruppen, bzw. H_2O enthielt.

5.2.2 x = 0 bis 0,75 (6H- und 4H-Gebiet)

Die Darstellung von 9R-$BaRuO_3$ (x = 0) gelang unter den in Tab. 19 angegebenen Bedingungen. Eine konkurrierende intensitätsschwache 4H-Phase, die bei Temperaturen über 1100°C rasch verschwand, konnte bei der Zusammensetzung x = 0,1 mit 5-tägigem Glühen bei 1300°C homogen erhalten werden (4H(1)). Das Reflexmuster ist als Strichdiagramm in Abb. 4 wiedergegeben. Die Verbindung ist zu HT-$BaMnO_3$ (4H, Sequenz $(hc)_2$ [48]) isotyp, wobei sich ihr Existenzbereich auf ein

schmales Gebiet um x = 0,1 beschränkt, da die 4H-Phase sowohl in Co-ärmeren (x = 0,05) als auch -reicheren (x = 0,2) Ansätzen allein im Gemisch mit anderen Strukturen auftritt.

Im ersten Fall (x = 0,05) bildet sich neben einer 9R-Phase mit im Vergleich zu $BaRuO_3$ sehr ähnlichen Gitterkonstanten (a = 5,748(3) und c = 21,57(3) Å) eine zu x = 0,1 analoge 4H-Struktur mit etwas kleineren Abmessungen in der c-Richtung (a = 5,734(3) und c = 9,490(5) Å). Für x = 0,2 liegt neben einer intensitätsschwachen 4H-Stapelvarianten mit im Verhältnis zu x = 0,1 leicht vergrößerten Zelldaten (a = 5,734(3) und c = 9,506(5) Å) eine hexagonale 6H-Struktur mit a = 5,740(3) und c = 14,09 Å vor. Beim Versuch das Präparat in heißer HCl zu lösen, blieb ein grauschwarzer Rückstand übrig, der nach der röntgenographischen Untersuchung als 4H-Phase zu identifizieren und dessen Reflexe mit den in Tab. 20 angegebenen Gitterkonstanten vollständig zu indizieren waren.

Präparate des 6H-Phasengebiets von x = 0,25 bis 0,5 konnten bei Endtemperaturen von 1100°C bis 1200°C (2 Stunden bis 4 Tage, vgl. Tab. 19) rein erhalten werden. Als besonders reaktionsfreudig erwies sich die Zusammensetzung mit x = 0,333 , die schon bei 900°C ein beinahe einheitliches Beugungsmuster ergab. Die mit a = 5,755(3) und c = 14,12(1) Å berechneten Gitterkonstanten liegen nahe bei den in [11] angegebenen Werten ($a = 5,75_6$ und $c = 14,13_0$ Å). Eine Linienverbreiterung beim Präparat mit x = 0,5 konnte mit dreistündigem Erhitzen auf 1200°C und anschließendem eintägigen Glühen bei 1150°C zurückgedrängt werden. Insbesondere auf der Co-reichen Seite erwies sich eine mehrtägige, langsame Temperatursteigerung als vorteilhaft, da ein Versuch, einen zweiten Ansatz mit x = 0,5 durch sofortiges Erhitzen auf 1100°C bis 1150°C homogen zu erhalten, mißlang und ein Gemisch aus zwei 6H-Phasen ergab. Die anhand einzelner Reflexe bestimmten Gitterkonstanten liegen bei a = 5,747(3) und c = 14,15(1) Å sowie bei a = 5,702(3) und c = 14,00(2) Å. Eine deutliche Erhöhung der

Glühtemperatur erwies sich wegen der starken Sintereffekte als ungünstig. Weniger empfindlich auf die Reaktionsbedingungen verhielt sich dagegen ein weiterer Ansatz auf der Co-armen Seite bei $x = 0,25$, der bei insgesamt zweitägigem Glühen direkt bei Temperaturen um 1200°C rein und mit der bereits vorliegenden Verbindung identisch anfiel.

Einige Schwierigkeiten bereitete die Reindarstellung der Kobalt-reichsten 6H-Verbindung mit $x = 0,667$. Im Temperaturbereich unter 1050°C traten im Röntgendiagramm zusätzliche schwache Interferenzen auf, die auf eine 5-Schichtenstruktur (s.u.) hinweisen (vgl. Abb. 4). Dieselben Linien waren bereits bei Präparaten mit $x = 0,4$ bis $x = 0,5$ während der ersten Glühperioden zu beobachten. Über 1050°C bildete sich eine Hochtemperatur-Phase (s.u.). Um die gewünschte 6H-Verbindung zu erhalten, wurde deshalb 7 Tage bei ca. 1050°C geglüht und die Temperatur geringfügig erhöht, falls im Beugungsdiagramm 5H-Interferenzen auftraten, bzw. abgesenkt, wenn Linien der HT-Phase erkennbar waren.

Die im von $x = 0,25$ bis 0,667 reichenden 6H-Gebiet vorgefundenen hexagonalen Zellparameter und Oxydationsgrade können Tab. 20 entnommen werden. Die Gitterkonstanten nehmen zunächst bis zu $x \sim 0,4$ zu, um dann mit steigendem Co-Gehalt abzufallen. Zwischen $x = 0,25$ und 0,333 liegt $\overline{Ox}$ praktisch bei dem für ein vollständig besetztes Sauerstoffgitter ($BaRu_{1-x}Co_xO_{3,00}$) berechneten Wert von +4,00. Für $x \geq 0,4$ wird dieser Wert zunehmend unterschritten.

Im Co-reicheren Gebiet um $x = 0,667$ treten als Hochtemperaturphasen erneut Stapelvarianten vom 4H-Typ (4H(2)) auf. Gegenüber dem 4H(1)-Bereich ($x \sim 0,1$) besitzen sie deutlich kleinere Gitterkonstanten und sind im Gegensatz zur 4H(1)-Phase in konzentrierter Salzsäure leicht löslich. Der mittlere Oxydationsgrad nimmt mit steigendem Co-Gehalt von +3,86 ($x = 0,667$) auf +3,62 ($x = 0,75$) ab. Die Gitterkonstanten verlaufen gegensinnig: der a-Wert fällt mit

steigendem x etwas ab, während in c-Richtung eine leichte Zunahme zu verzeichnen ist.

5.2.3 $x \geq 0{,}75$ (5H-Phasen)

Mit x = 0,8 gelang die Reindarstellung der bisher nur in inhomogenen Präparaten beobachteten 5H-Phase. Ein Überspringen der langsamen Aufheizperiode durch direktes Glühen eines Ansatzes bei 900°C erwies sich als ungünstig, da im betreffenden Beugungsdiagramm nur breite Reflexe ohne $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung erschienen. Ein etwas Ru-reicheres Präparat mit x = 0,75 zeigte bei 900°C eine leichte Asymmetrie der 5H-Reflexe und bei 1000°C noch wenige, sehr schwache und breite Interferenzen, vermutlich einer 6H-Phase (in den Tab. und Abb. nicht weiter vermerkt). Aufgrund der drohenden Umwandlung in die HT-Form wurde von einer Fortsetzung der Glühbehandlung abgesehen. Das Existenzfeld der hexagonalen 5-Schichtenstruktur erstreckt sich bis dicht an die reine Co-Verbindung. Bei Glühzeiten bis zu insgesamt 12 Tagen bei 900°C konnten homogene Präparate mit x = 0,9 und 0,95 erhalten werden. Ein Ansatz mit nur 1 % Ru (x = 0,99) zeigte ein fast einheitliches 5H-Beugungsmuster, zersetzte sich aber bereits oberhalb 950°C.

Wie aus Tab. 20 hervorgeht bleibt c innerhalb des 5H-Gebiets beinahe unverändert, während a mit steigendem x abnimmt. Alle 5H-Phasen weisen ein Sauerstoffdefizit auf, das sich mit wachsendem Co-Gehalt noch vergrößert ($\overline{Ox}$ = +3,46 (x = 0,75); +3,08 (x = 0,95)). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die bereits in Kap. 3 angegebenen Daten für einige $BaCo_{3-y}$-Phasen nochmals in Tab. 20 aufgeführt.

Bei den im System $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$ aufgefundenen Ru/Co-haltigen Perowskitstapelvarianten 4H(1), 6H, 4H(2) und 5H handelt es sich mit den 4H- und 6H-Typen um neue Vertreter

bekannter Kristallstrukturen, während unter den Perowskiten ABO_{3-y} bis zur Durchführung der in vorliegender Arbeit beschriebenen Untersuchungen keine 5H-Stapelvarianten aufgefunden wurden. Dagegen sind bei den hexagonalen Perowskiten mit Kationenfehlstellen $AB_{1-x}\square_x O_3$ im $Ba_5Ta_4\square O_{15}$-Typ [60-62] polynäre Oxide von 5H-Struktur bekannt. Entsprechend der Systematik für dicht gepackte Schichten [17] besitzt $Ba_5Ta_4\square O_{15}$ die für 5 Schichten einzig mögliche Sequenz hhccc (R.G. $P\bar{3}m1$ [60,61]); für die hier dargestellten 5H-Phasen kann daher ebenfalls mit dem Vorliegen der Stapelfolge hhccc gerechnet werden.

Zum Strukturbeweis wurden Intensitätsberechnungen an Pulverdaten von $BaRu_{0,2}Co_{0,8}O_{2,69}$ sowie der erst zu einem späteren Zeitpunkt erhaltenen isotypen Ir-Verbindungen $BaIr_{0,2}Co_{0,8}O_{2,80}$ (s. 4.2.6) durchgeführt, wobei die an der Ir/Co-Verbindung gewonnenen Daten aufgrund der größeren Differenz im Streuvermögen zwischen Iridium und Kobalt eine Bestimmung der Ir/Co-Verteilung ermöglichen, so daß wegen der weiterreichenden Aussagekraft allein dieses Modell weiter verfeinert wurde. Diese Ergebnisse sind unter 4.4.1 zu finden.

Nachfolgend werden allerdings noch die wichtigsten Resultate der Rechnungen an $BaRu_{0,2}Co_{0,8}O_{2,69}$, die von denselben Punktlagen und dem gleichen Winkelbereich (bis $2\theta = 80^o$) wie bei der analogen Ir-Verbindung ausgingen, mitgeteilt: Bei idealen Lagen (s. Tab. 11) und einer statistischen Verteilung von Co und Ru über die Oktaederzentren errechnet sich R' zu 31,4 %. Durch Variation in den Besetzungsfaktoren ergaben sich R'-Werte zwischen 26,9 % und 38,8 %. Eine zum Abschluß durchgeführte Rechnung, die auf den verfeinerten Datensatz für $BaIr_{0,2}Co_{0,8}O_{2,80}$ zurückgriff, ergab sich der R'-Faktor von 14,2 %. Daran zeigt sich, daß das gewählte Modell zwar im wesentlichen auch für die Ru-Verbindung zutrifft, aber Unterschiede in Lagen und/oder Besetzungen der Kationen vorhanden sein können.

Zum Vergleich sind in Tab. 21 die gefundenen und berechneten Intensitäten für $BaRu_{0,2}Co_{0,8}O_{2,69}$ angegeben (stärkster berechneter Reflex auf I_c = 100 normiert).

Tabelle 21 : Beobachtete (I_o) und berechnete (I_c) Reflexintensitäten für $BaRu_{0,2}Co_{0,8}O_{2,69}$ (R' = 14,2 %)

hkl	I_o	I_c	hkl	I_o	I_c
001	3	5	116	1	1
100	2	1	107	-	3
101	1	1	214	6	7
102	13	17	206	6	6
103	70	66	215	5	3
004	1	2	304	2	1
110	105	100	220	20	14
111	1	0	108		3
104	11	16	207	1	4
201	9	13	216	7	6
005	50	56	305		1
202	15	15	312	1	2
105	5	6	118	2	0
203	38	37	313	16	7
114	5	5	224		1
006	-	1	109		1
204	6	8	208		3
106	15	10	306	1	1
115		4	217	1	3
212	3	4	314	2	3
205	5	5	225	5	3
213	21	20	402	4	1
300	19	17			

5.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen und spezifischer Widerstand

5.3.1 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

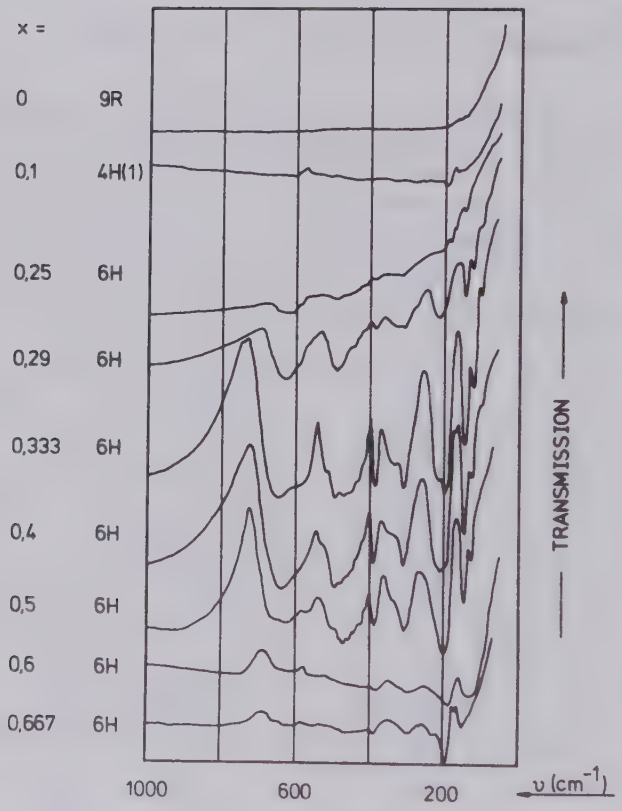
Wie aus den in Abb. 18 a und b dargestellten IR-Spektren des Systems $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$ hervorgeht, liegt für die $BaCoO_{3-y}$-Phasen in Übereinstimmung mit den in [22] ermittelten Leitfähigkeitsdaten (s. Tab. 22) eine geringe Konzentration an freien Elektronen vor. Für das gut leitende $BaRuO_3$ ist erwartungsgemäß eine kontinuierliche Absorption über den gesamten Bereich festzustellen (s. dazu auch 4.3).

Die 4H-Phase ($x = 0,1$) weist ebenfalls eine nahezu kontinuierliche Absorption auf, was - ebenso wie mit $x = 0$ - eine hohe Konzentration freier Elektronen anzeigt. Innerhalb der 6H-Phase sind die IR-Spektren dagegen starken Änderungen unterworfen. Bei $x = 0,333$ treten zahlreiche diskrete Banden auf, woraus das Vorliegen weniger freier Elektronen hervorgeht. Ihre Zahl und Lage entspricht einer hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur mit Ru_2O_9-Doppel- und CoO_6-Eineloktaedern [11,46]. Die große Zahl der nach der Faktorgruppenanalyse für den 5H-Typ zu erwartenden 17 IR-aktiven Schwingungen (s.4.3) erklärt die im Spektrum (Abb. 18 b) für $x = 0,75$(5H) bis 0,95 beobachtete starke Bandenaufspaltung.

Über die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an den $BaCoO_{3-y}$-Phasen wird unter 3.3 berichtet.

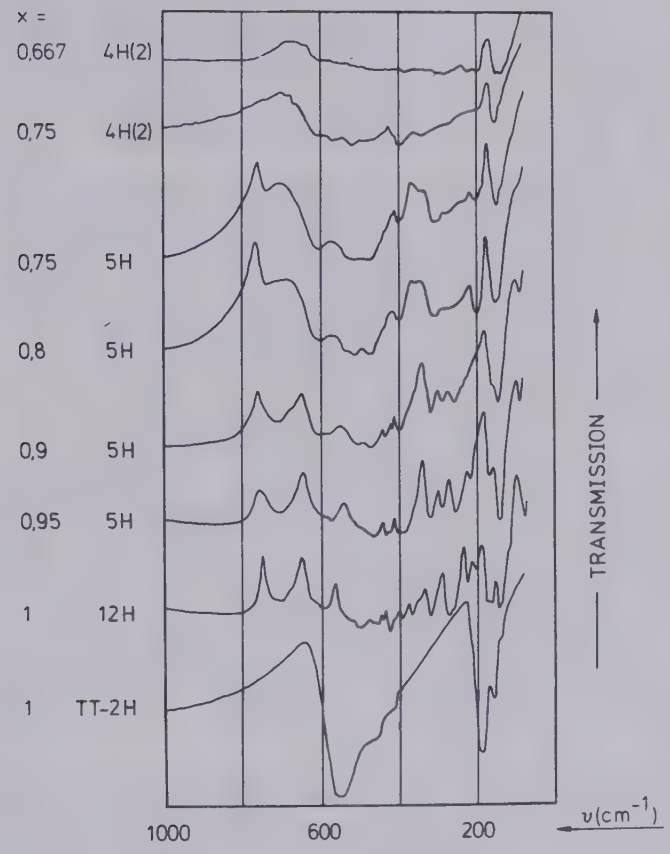
Für $x \geq 0,25$ liegen die Ba-Translationen meist gut separiert im Bereich von 150 bis 180 cm^{-1} vor (vgl. 4.3).

In den Stapelvarianten mit vollständig besetztem Sauerstoffgitter ist das Ruthenium bzw. Kobalt stets oktaedrisch koordiniert. Untersuchungen an anderen Perowskiten mit Sauerstoffdefizit ($ABO_{3-y}\square_y$) ergaben neben einer statistischen Fehlstellen-Anordnung auch Beispiele einer geordneten



a

Abb. 18 : IR/FIR-Spektren der Reihe $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$
a) x = 0 bis 0,667(6H)



b

zu Bildunterschrift Abb. 18 : b) x = 0,667(4H(2)) bis 1

Verteilung, wobei die für ein vollständiges Sauerstoffgitter vorhandene oktaedrische Koordination (BO_6) partiell nach einer trigonal bipyramidalen (4H-(Ba,Sr)MnO_{3-y} [68]) bzw. tetraedrischen Anordnung (6H-$BaFeO_{3-y}$ [69]) erniedrigt sein kann. Wie aus Neutronenbeugungsuntersuchungen an 12H-$BaCoO_{2,6}$ hervorgeht [23], bevorzugt dabei Kobalt neben der okta- die tetraedrische Koordination.

In zahlreichen Strukturen läßt sich eine Unterscheidung zwischen oktaedrisch und tetraedrisch koordinierten Metall-Kationen mit schwingungsspektroskopischen Untersuchungen treffen, da sich die Frequenzen beider Polyedertypen - insbesondere im Valenzschwingungsbereich - hinreichen unterscheiden [36,70]. Abb. 19 zeigt dazu die IR/FIR-Spektren von 5H-$BaCo_{0,8}M_{0,2}O_{3-y}$ (M = Ru, Rh (6.2.1), Ir (4.2.6)), 6H-$BaCo_{1/3}Ru_{2/3}O_{3,0}$ und 12H-$BaCoO_{2,47}$. Für die 6H-Stapelvariante mit x = 0,333 wurde unter [11,46,71] eine Frequenzanalyse durchgeführt. Neben dem für flächenverknüpfte Oktaeder charakteristischen Bereich der asymmetrischen Valenz- ($\nu(2M_2O_9)$: 670 - 500 cm^{-1}) und Deformationsschwingungen ($\delta(2M_2O_9)$: 400 - 300 cm^{-1}) treten im Spektrum die Translationen von Kobalt (~ 200 cm^{-1}) und Barium (150 - 100 cm^{-1}) auf. Ein Vergleich mit dem Valenzschwingungsbereich von 12H-$BaCoO_{3-y}$ zeigt im Gebiet zwischen 650 und 500 cm^{-1} ebenfalls eine für oktaedrische Koordination charakteristische Bandengruppe; bei höheren Frequenzen (~ 710 cm^{-1}) ist daneben die nach der Neutronenbeugungsuntersuchung [23] erwartete asymmetrische Valenzfrequenz der CoO_4-Tetraeder zu erkennen. Im gleichen Gebiet tritt im Spektrum der 5H-Stapelvarianten $BaCo_{0,8}M_{0,2}O_{3-y}$ (M = Ru, Rh, Ir) ebenfalls eine zusätzliche Schwingung auf (in Abb. 19 schraffiert), was das Vorliegen von BO_4-Tetraedern auch für diese Verbindungsgruppe anzeigt.

Die BO_4-Tetraedern entsprechende Schwingung bei ~ 710 cm^{-1} tritt in den Systemen $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$ und $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-y}$ ausschließlich in den IR-Spektren für die 5H-Stapelvarianten

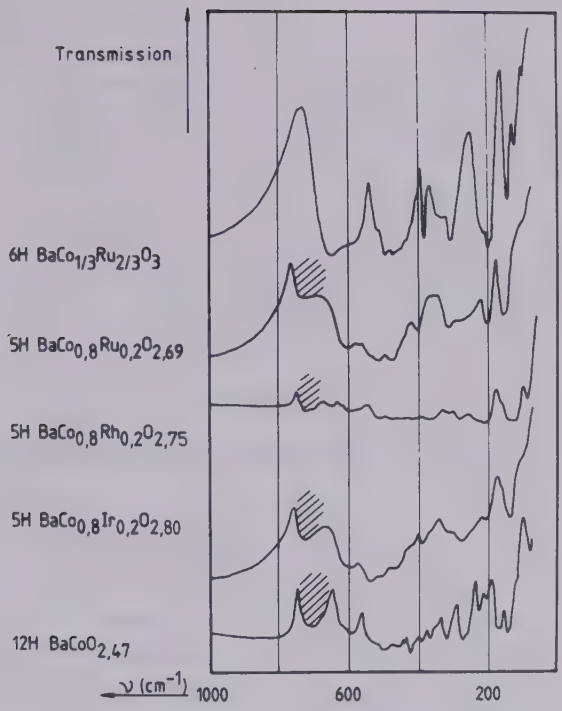


Abb. 19 : IR/FIR-Spektren von 5H- und 12H-Stapelvarianten mit Fehlstellenordnung im Anionengitter. Zum Vergleich ist das Spektrum von stöchiometrischem 6H-$BaCo_{1/3}Ru_{2/3}O_3$ miteingezeichnet.

und 12H- $BaCoO_{3-y}$ auf (s. Abb. 7 und Abb. 18). Damit muß das Gitter von allen diesen 5H-Verbindungen - ebenso wie dasjenige von 12H-$BaCoO_{3-y}$ - neben BO_6- auch BO_4-Tetraeder enthalten. Andererseits geht in der Reihe $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$ aus dem Fehlen der energiereichen BO_4-Tetraederschwingung in den sauerstoffdefizitären Gliedern der 6H-Phase (x = 0,4 bis 0,667) sowie im 4H(2)-Typ (x = 0,667 und 0,75) hervor, daß die Fehlstellen dort nicht in entsprechender Weise wie im 5H- und 12H-Typ geordnet sind bzw. statistisch verteilt sein müssen. Eine dazu analoge Schlußfolgerung wird auch für die in der Reihe $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-y}$ auftretenden übrigen sauerstoffdefizitären Phasen (4H und 10H) gezogen.

5.3.2 Vergleich mit den spezifischen Widerständen

Von den Präparaten der Reihe $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$ mit x = 0 ($BaRuO_3$), 0,1 , 0,25 , 0,29 und 0,667 (4H(2)) sowie von Verbindungen der Reihe $BaRu_{1-x}Fe_xO_{3-y}$ mit x = 0,1 (4H) und 0,667 (6H) wurden an gepreßten, jedoch nicht gesinterten Pulverproben die spezifischen Widerstände bei der Robert Bosch GmbH, Stuttgart bestimmt[x)]. Die Ergebnisse sind in Tab. 22 aufgeführt.

Es zeigt sich, daß die Substitution von Ru durch Fe oder Co bis zu 10 Atomprozent ohne Verlust an elektrischer Leitfähigkeit möglich ist. Darüberhinaus steigt der Widerstand stark an. Die im Vergleich zu $BaRuO_3$ geringe Erniedrigung des Widerstands von $BaRu_{0,9}Fe_{0,1}O_3$ und $BaRu_{0,9}Co_{0,1}O_3$ (x = 0,1) müßte durch Messungen an weiteren Proben noch bestätigt werden. Bei der Zusammensetzung mit x = 0,25 scheint die Co-Verbindung eine etwas höhere Leitfähigkeit als das Fe-Präparat zu besitzen.

---

x) Der Robert Bosch GmbH, insbesondere Herrn Dr. Ziener, sei für die Durchführung der Messungen herzlich gedankt.

Tabelle 22 : Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an Präparaten der Reihen $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$ und $BaRu_{1-x}Fe_xO_{3-y}$ [36].
Die σ-Werte der reinen Co-Verbindungen wurden der Literatur [22] entnommen.

x	Summenformel	Struktur	maximale Glühtemp. (in °C)	spez. Widerstand ϱ (in Ω cm)	spez. Leitfähigkeit $\sigma(=\frac{1}{\varrho})$ (in $\Omega^{-1}cm^{-1}$)
0	$BaRuO_3$	9R	1300	$40,7 \cdot 10^{-3}$	24,6
0,1	$BaRu_{0,9}Co_{0,1}O_3$	4H(1)	1350	$26,5 \cdot 10^{-3}$	37,7
0,25	$BaRu_{0,75}Co_{0,25}O_3$	6H	1200	$83,0 \cdot 10^{-3}$	12,0
0,29	$BaRu_{0,71}Co_{0,29}O_3$	6H	1200	$628 \cdot 10^{-3}$	1,59
0,667	$BaRu_{0,333}Co_{0,667}O_{2,93}$	4H(2)	1200	1,9	0,53
1	$BaCoO_{2,43}$	12H		3,8	0,264 [22]
1	$BaCoO_{2,95}$	2H		$450 \cdot 10^{-3}$	2,22 [22]
0,1	$BaRu_{0,9}Fe_{0,1}O_3$	4H	1350	$32,3 \cdot 10^{-3}$	31,0
0,25	$BaRu_{0,75}Fe_{0,25}O_3$	6H	1370	$118,6 \cdot 10^{-3}$	8,43

Leitfähigkeitsmessungen an Pulverproben haben den Nachteil, daß die Ergebnisse in Abhängigkeit von der Vorbehandlung und der Probenpräparation starken Schwankungen unterworfen sein können. Aus diesem Grund ist ein Vergleich der Resultate zwar untereinander, aber nur bedingt mit Literaturwerten möglich. Die Daten für die $BaCoO_{3-y}$-Phasen in Tab. 22 sind deshalb eher aus Gründen der Vollständigkeit angegeben. Sie scheinen sich jedoch in den Gang der Messungen einzufügen.

Nach den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen im System $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$ war eine Abnahme der Leitfähigkeit im Bereich von $x = 0,1$ bis $0,29$ zu erwarten, da einzelne Bandengruppen im IR-Spektrum mit steigendem Co-Gehalt immer deutlicher hervortreten (vgl. Abb. 18 a).

Trotz des schlecht aufgelösten IR-Spektrums besitzt die Verbindung für $x = 0,667$ (mit 4H(2)-Struktur) einen vergleichsweise hohen Widerstand, so daß nur eine geringe Konzentration an freien Elektronen anzunehmen ist. Das läßt vermuten, daß der Grund für das IR-Profil von 4H(2)-$BaRu_{0,333}Co_{0,667}O_{2,93}$ nicht in einer Überlagerung des Spektrums durch eine kontinuierliche Absorption, sondern in einer starken Verbreiterung der Banden (nach der Faktorgruppenanalyse (s. 4.3) sind für den 4H-Typ 8 IR-aktive Gitterschwingungen zu erwarten) zu suchen ist. Sie ist ein Zeichen für starke Schwankungen in der Oktaedersymmetrie, wie sie sowohl durch eine Statistik in der Besetzung der Oktaederzentren mit Co und Ru - Ordnungsvarianten scheiden beim 4H-Typ aus Symmetriegründen aus - als auch durch die im Gegensatz zum 5H- und 12H-Typ unsystematisch verteilten Sauerstoffehlstellen bedingt sein können.
Weitere Leitfähigkeitsmessungen s. 7.3.2 .

5.4 Diskussion

Im System $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$ konnten unter den angewendeten Reaktionsbedingungen neben $BaRuO_3$ (9R) und $BaCoO_{3-y}$ (2H und 12H) hexagonale Stapelvarianten von 4H- (4H(1) und 4H(2)), 6H- und 5H-Typ erhalten werden. 9R-$BaRuO_3$ vermag keine erkennbaren Mengen an Kobalt aufzunehmen; statt dessen entsteht bei Einbau kleiner Co-Anteile ein von 9R-$BaRuO_3$ durch ein Zweiphasengebiet getrennter hexagonaler Perowskit anderer Stapelfolge (4H(1)), der mit HT-$BaMnO_3$ [48] isotyp und nur in einem schmalen Gebiet existent ist. Bei Erhöhung des Co-Gehalts treten nach Durchschreitung eines weiteren Zweiphasengebiets in einem ausgedehnten Bereich 6H-Phasen auf, die im hexagonalen $BaTiO_3$-Typ kristallisieren. Auf der Co-reichen Seite schließt sich das breite Existenzfeld eines in der hexagonalen 5-Schichtenstruktur (5H; s.u.) kristallisierenden Perowskits an, das sich bis dicht an die reinen $BaCoO_{3-y}$-Phasen (x = 1) erstreckt.

Ausgehend von 9R-$BaRuO_3$ nimmt bei Co-Einbau der Anteil an flächenverknüpften Oktaedern zunächst ab (9R: 67 % h-Verknüpfung (Sequenz $(hhc)_3$); 4H: 50 % h (Sequenz $(hc)_2$); 6H: 33 % h (Sequenz $(hcc)_2$)), um dann mit steigendem Co-Gehalt erneut zu wachsen (4 H: 50 h (Sequenz $(hc)_2$)); hieran schließen sich die Folgen 5H: 40 % h (Sequenz hhccc) und 12H: 50% h (Sequenz $(hhhccc)_2$) bzw. 2H: 100 % (Sequenz $(h)_2$) an. In gleicher Richtung sinkt der durchschnittliche Schichtabstand L von 2,40 Å (9R) über 2,38 Å (4H(1)) auf 2,35 bis 2,32 Å (6H) und wächst für 4H(2) auf 2,35 Å an. Zum Verhalten von L auf der stark sauerstoffdefizitären Co-reichen Seite (5H und 12H) s. 4.5 .

Von den im System $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$ auftretenden Strukturen enthält außer 12H-$BaCoO_{3-y}$ allein der 5H-Typ in seiner Sequenz drei aufeinanderfolgende c-gepackte Schichten. Jede Folge von drei c-Schichten bietet eine Möglichkeit zur Fehlstellenordnung: diese sind in der jeweils mittleren

c-Schicht (Zusammensetzung $BaO_2\square$) derart angeordnet, daß Tetraederdoppelschichten entstehen (s. Abb. 4). Unter der Annahme dieser Art Fehlstellenordnung lautet die Idealzusammensetzung für den 5H- bzw. 12H-Typ $BaBO_{2,8}\square_{0,2}$ (≙ $Ba_5B_5O_{14}\square$; $\overline{Ox}$ = +3,60) bzw. $BaCoO_{2,833}\square_{0,167}$ (≙ $Ba_{12}Co_{12}O_{34}\square_2$; $\overline{Ox}$ = +3,67). Sowohl im Bereich der hier erhaltenen 5H- als auch für die 12H-Phase unterschreitet der experimentell bestimmte mittlere Oxydationsgrad (5H: $\overline{Ox}$ = +3,46 (x = 0,75) bis +3,03 (x = 0,95); 12H: $\overline{Ox}$ = +3,22 ($BaCoO_{2,6}$ [23]; +2,98 bis +2,86 [22]; +2.94 (3.2.2)) den jeweils berechneten Wert, so daß für das zusätzlich vorhandene Sauerstoffdefizit eine statistische Verteilung über die restlichen Anionenplätze anzunehmen ist [23]. Im 5H- und 12H-Typ läßt sich das Vorliegen von BO_4-Tetraedern neben BO_6-Oktaedern schwingungsspektroskopisch nachweisen.

Innerhalb des 5H-Gebiets (x = 0,75 - 0,95) bleibt c beinahe konstant, während a mit steigendem Co-Gehalt deutlich absinkt (s. Tab. 20). Die Werte des leicht inhomogenen Ansatzes mit x = 0,99 fügen sich in den vorgezeichneten Gang ein. Eine graphische Darstellung des Verlaufs der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von x ist zusammen mit einer ausführlichen Diskussion dieses Strukturtyps bereits unter 4.5 zu finden.

Im von x = 0,25 bis 0,667 reichenden 6H-Gebiet (Temperaturabhängigkeit des Existenzbereichs s. Abb. 17) nehmen die Gitterkonstanten zunächst bis zu x ~ 0,4 zu, um dann mit steigendem Co-Gehalt abzufallen. In Abb. 20 sind a und c gegen x abgetragen. Gitterkonstanten des mit geringen 4H-Phasenanteilen verunreinigten Präparats mit x = 0,2 fügen sich in etwa in den Gang der übrigen Ru-reichen Verbindungen ein und zeigen damit an, daß die Phasengrenze dicht bei dieser Zusammensetzung liegen muß. Im Vergleich mit den im System $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-y}$ angetroffenen Verhältnissen und Tendenzen fällt hier der anfänglich vorhandene Anstieg der Gitterkonstanten bei steigendem Co-Gehalt auf.
Ähnliche Diskontinuitäten konnten bereits in zahlreichen

anderen Co-haltigen Systemen gefunden werden [32,72,73].

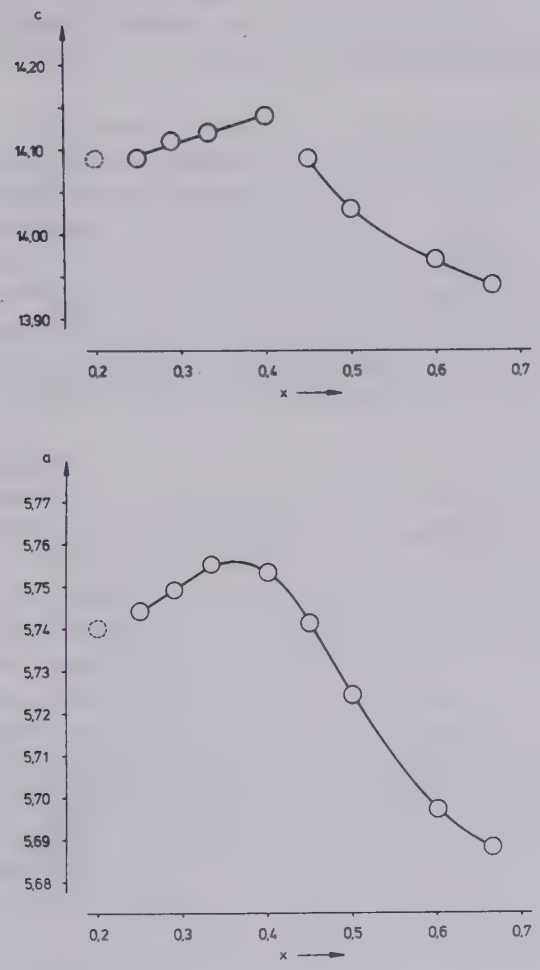


Abb. 20 : Zellparameter von 6H-Verbindungen der Reihe $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$ in Abhängigkeit von x. Werte für ein inhomogenes Präparat mit x = 0,2 sind gestrichelt gezeichnet.

Das in Tab. 20 angegebene 3L:a-Verhältnis liegt im 6H-Gebiet nur knapp über dem für kubische Perowskite berechneten Wert von 1,2247. Mit Ausnahme von Pseudo-2H(A)-$BaCoO_{2,73}$ ist die hexagonale Deformation bei allen anderen Stapelvarianten gleichsinnig und deutlich vorhanden.

Eine Gegenüberstellung der in den Systemen $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-y}$ (Kap. 4) und $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$ aufgefundenen Stapelvarianten in Abb. 21 ergibt für die Ir-Reihe auf der Co-reicheren Seite eine größere strukturelle Vielfalt und für 6H und 5H deutlich kleinere Existenzbereiche. Unter den isotypen Verbindungen zeigen die Ir-haltigen Phasen bei gleichem x stets die größeren Zellabmessungen. Im Ir-reichen Gebiet fehlen dagegen die Co-haltigen Phasen, wofür die gegenüber Ru^{4+} geringere Zahl an ungepaarten Elektronen von Ir^{4+} verantwortlich sein dürfte.

Ein Vergleich der Systeme $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$ und $BaRu_{1-x}Fe_xO_{3-y}$ [36] ergibt auf der Ru-reichen Seite ein übereinstimmendes Verhalten. Für x = 0,1 tritt eine 4H-Phase mit praktisch gleichen Gitterkonstanten (a = 5,734(2) Å; c = 9,510(5) Å) und hoher Konzentration an freien Elektronen auf. Bei x = 0,25 setzt der Existenzbereich einer 6H-Phase ein. Innerhalb der 6H-Phase liegt zunächst ebenfalls eine hohe Konzentration freier Elektronen vor. Diese geht jedoch mit steigendem Fe-Gehalt zugunsten der n-Leitung bis zu x ~ 0,5 kontinuierlich zurück, während im Co-System im entsprechenden 6H-Gebiet Diskontinuitäten im Leitungsmechanismus vorliegen könnten. Im Gegensatz zur Co-Reihe erstreckt sich das 6H-Gebiet bis zu x = 1, wobei der mittlere Oxydationsgrad weniger stark bis auf +3,55 für x = 1,0 absinkt. Aus den auf der Ru-armen Seite zu verzeichnenden Unterschieden zwischen dem Co- und Fe-haltigen System geht ein starker Einfluß des jeweiligen 3d-Ions auf Struktur und Eigenschaften hervor, der weitere Untersuchungen wünschenswert erscheinen läßt.

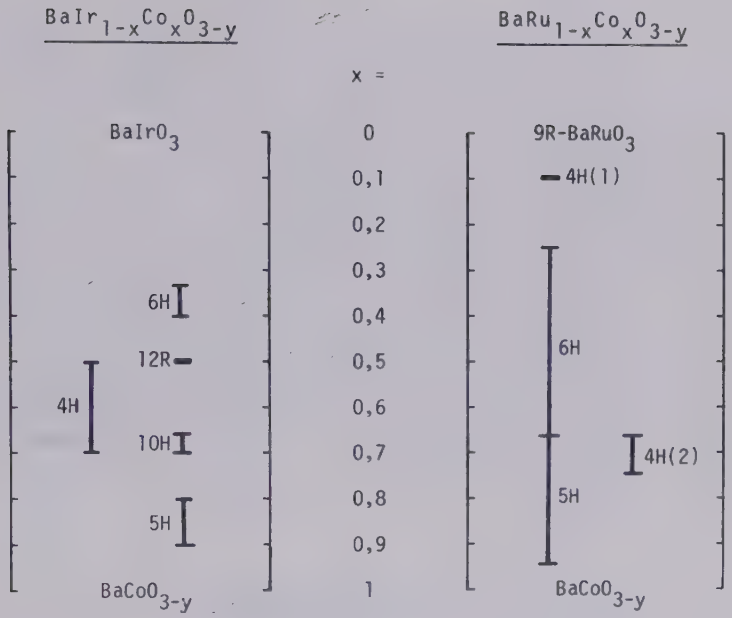


Abb. 21 : Existenzbereiche hexagonaler Perowskitstapelvarianten in den Systemen $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-y}$ und $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$

6 Verbindungen vom Typ $BaM_{0,2}Co_{0,8}O_{3-y}$ (M = Rh, Pd, Pt und Os)

6.1 Einleitung

Verbindungen der Zusammensetzung $BaM_{0,2}Co_{0,8}O_{3-y}$ mit M = Ir und Ru wurden bereits innerhalb der Reihen $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-y}$ (Kap. 4) und $BaRu_{1-x}Co_xO_{3-y}$ (Kap. 5) beschrieben. Sie kristallisieren in einer 5H-Struktur (Sequenz hhccc, s. Abb. 4) und besitzen zur Co-reichen Seite eine Phasenbreite (s. Abb. 21). Mit Hilfe von Intensitätsrechnungen und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen konnte in Anlehnung an die 12H-Struktur von $BaCoO_{2,6}$ [23] eine Ordnung der Sauerstoffehlstellen nachgewiesen werden. Das stets ähnliche Kobalt/Edelmetallverhältnis in den 5H-Verbindungen führte zu der Fragestellung, ob mit anderen Edelmetallen (Rh, Pd, Pt und Os) isotype Verbindungen synthetisiert werden können.

6.2 Darstellung, Struktur und Analyse

6.2.1 $BaRh_{0,2}Co_{0,8}O_{3-y}$

Die Darstellung erfolgte aus $BaCO_3$, Co und Rh nach der unter 14.2 beschriebenen Methode. Die Temperaturführung 3 Tage je 650°, 900° und 1000°C sowie 1 Tag 1000°C, 3 und 2 Tage 1100°C ergab ein röntgenographisch einheitliches, schwarzes, stark gesintertes Produkt. Das Beugungsmuster entspricht dem einer 5H-Struktur (s. Abb. 4). Die Gitterkonstanten, Dichtewerte und Analysendaten können Tab. 23 entnommen werden. Zum Vergleich sind die Daten für die isotypen Ir- und Ru-Verbindungen mitangegeben.

Tabelle 23 : Gitterkonstanten (in Å), Dichtewerte, mittlerer Oxydationsgrad ($\overline{Ox}$) und Ba-Gehalt für die 5H-Stapelvarianten $BaCo_{0,8}M_{0,2}O_{3-y}$

M	a	c	ϱ (g/cm^3) gef.	ϱ (g/cm^3) ber.[a]	$\overline{Ox}$	3-y	Ba (%) gef.	Ba (%) ber.[a]
Rh	5,695(3)	11,99(1)	5,91(5)	6,16	3,60[b]	2,75	55,7	55,14
Ru	5,710(3)	11,92(1)	6,01(5)	6,11	3,38	2,69	55,0	55,44
Ir	5,718(3)	11,99(1)	6,39(5)	6,54	3,59[b]	2,80	51,7	51,32

a) Unter Berücksichtigung des analytisch ermittelten Sauerstoffdefizits berechnet.

b) Die hier angegebenen Werte wurden mit HBr als Reduktionsmittel erhalten. Bei Verwendung von HCl - die damit bestimmten Werte sind unter [39] aufgeführt - ergaben sich aufgrund des unterschiedlichen Redoxpotentials hiervon Abweichungen (s. 14.5.1).

Die Gitterkonstanten liegen - entsprechend der praktisch übereinstimmenden Radien der drei Edelmetall-Ionen (Rh^{4+}: 0,60 Å; Ru^{4+}: 0,62 Å; Ir^{4+}: 0,625 Å [66]) - nehe beieinander. Die Pyknometerdichte und der Ba-Gehalt stimmen im Rahmen der Fehlergrenze mit den berechneten Werten überein; dagegen unterschreitet der mittlere Oxydationsgrad ($\overline{Ox}$) von Kobalt und Rhodium bzw. Ruthenium oder Iridium mit +3,38 bis 3,59 den für vollständig besetzte Anionenplätze ($BaCo_{0,8}M_{0,2}O_{3,0}$) berechneten Wert von +4,00 , d.h. die drei Verbindungen enthalten Lücken im Sauerstoffgitter: $BaCo_{0,8}M_{0,2}O_{3-y}\square_y$ (y=0,25 (Rh); 0,31 (Ru); 0,20 (Ir))

Die Frage nach einer etwa vorhandenen Fehlstellenordnung in $BaCo_{0,8}Rh_{0,2}O_{2,75}$ wird unter 5.3 geklärt. Nach den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen weist eine Bande bei ~ 710 cm^{-1} (Abb. 19) auf das Vorhandensein von MO_4-Tetraedern hin. Die Diskussion über einen möglichen Zusammenhang der vorgefundenen Ordnung mit der Sequenz hhccc der 5H-Struktur ist in 4.5 zu finden.

6.2.2 M = Pd, Pt und Os

Präparate mit Pd, Pt und Os wurden aus $BaCO_3$, Co und dem jeweiligen Edelmetallpulver hergestellt (vgl. 14.1 und 14.2). Für den Pd-Ansatz zeigte die Zählrohraufnahme nach 15 h 600°, 70 h 800° und 70, 65 und 90 h 900°C (h = Stunden) das Reflexmuster einer 2H-Struktur (a = 5,727(3) Å; c = 4,382(5) Å). Eine Indizierung eines zusätzlich auftretenden, schwachen Reflexes bei 2θ = 45,77° war weder mit $a\sqrt{3}$ noch nach Verdopplung von c möglich; dennoch kann eine Verwandtschaft zu den Pseudo-2H-Strukturen von $BaCoO_{3-y}$ (Kap. 3) nicht ausgeschlossen werden. Da in der Röntgenaufnahme die Linien für Pd-Metall bei 2θ = 40,25° und 46,76° fehlen, ist eine vollständige Reaktion anzunehmen, so daß der deutliche Unterschied im c-Wert zu

denen der reinen $BaCoO_{3-y}$-Phasen (s. Tab. 3) auf einen Einbau von Pd in die 2H-Struktur zurückzuführen ist.

Eine Fortsetzung der Glühbehandlung bis 1200°C führte ab 950°C zu Zersetzungserscheinungen (starker Rückgang der Intensitäten bei gleichzeitiger Linienverbreiterung, zahlreiche zusätzliche schwache und breite Reflexe, jedoch keine Pd-Linien) unter starker Sinterung der Probe. Nach abschließendem Glühen (13 Tage) bei 850°C trat lage- und intensitätsverändert wiederum ein 2H-Reflexmuster auf, das bis auf schwache Linien bei 2θ = 41,3° und 45,85° mit a = 5,692(3) Å und c = 4,507(5) Å indiziert werden konnte. Im Vergleich zur zuerst beobachteten Phase (s.o.) bedeutet das ein Rückgang im a-Wert bei gleichzeitigem Anstieg von c, das damit im Bereich der Gitterkonstanten der Pseudo-2H-Phasen von $BaCoO_{3-y}$ liegt, während a die entsprechenden Werte der reinen Co-Verbindungen unterschreitet (vgl. Tab. 3).

Bei der Zusammensetzung $BaPt_{0,2}Co_{0,8}O_{3-y}$ treten nach 21 h 650°, 23 und 36 h 800° und 69 h 900°C röntgenographisch neben etwas breiten Linien einer 2H-Struktur, die sich mit a = 5,731(4) Å und c = 4,403(8) Å indizieren lassen, zusätzliche schwache, scharfe Reflexe bei 2θ = 39,75° und 46,25° auf, die auf das Vorliegen von Resten an metallischem Platin schließen lassen und auch nach höheren Temperaturen (1100°C) nicht verschwanden. Die Verschiebung der Gitterkonstanten gegenüber den reinen $BaCoO_{3-y}$-Phasen - vor allem im c-Wert (s. Tab. 3) - weist jedoch auf einen zumindest partiellen Einbau des Edelmetalls hin. Unter starkem Intensitätsverlust der 2H-Linien kamen nach 1100°C im Röntgendiagramm noch weitere etwas breite Interferenzen mittlerer Intensität hinzu, wie sie für eine 5-Schichtenstruktur typisch sind (s. Abb. 4). Die aus den Reflexen bis 2θ = 45° bestimmten Gitterkonstanten (a = 5,670(5) Å und c = 11,92(2) Å) liegen, wie ein Vergleich mit Tab. 23 zeigt, in etwa im Bereich der übrigen 5H-Typen. Temperaturen um 1150°C führten zum Schmelzen des Ansatzes.

Versuche, in Neuansätzen durch Variation der Glühbedingungen entweder die 5H- oder die 2H-Phase homogen zu erhalten, schlugen fehl.

Das Os-haltige Präparat zeigt nach einer Glühbehandlung von 19 h 650°, 44 h 800° und 70 h 900°C im Beugungsdiagramm sehr breite 2H-Reflexe (a = 5,725(5) Å, c = 4,44(1)Å). Eine zusätzliche schwache Interferenz bei 2θ = 28,77° könnte als Hinweis auf eine geringe Verunreinigung mit einer 5H-Phase (103-Reflex) gedeutet werden. Zersetzungen waren bereits bei Temperaturen ab 950°C zu beobachten. Wie auch bei den Pd- und Pt-Präparaten ist der Grund für die gegenüber 2H-$BaCoO_{3-y}$ kleinere Zellabmessung in c-Richtung im Einbau von Edelmetall zu suchen.

7 System $BaRu_{1-x}Mn_xO_{3-y}$

7.1 Einleitung

Stöchiometrisches $BaRuO_3$ ist unter Normalbedingungen zu erhalten und kristallisiert in einem rhomboedrischen 9-Schichtentyp (9R) mit der Stapelfolge $(hhc)_3$, R.G. $R\bar{3}m$ [13]. Beim Einbau von geringen Anteilen (10 %) an Fe [36], Co (s. unter 5.2.2) oder Ni (s. unter 8.2.1) findet eine Umwandlung in den 4H-Typ statt. Im Gegensatz dazu bleibt selbst bei bis zu 95 %iger Substitution von Ru durch Mn die 9R-Struktur erhalten [1]. Wegen des breiten Existenzfelds des 9R-Typs erschien das System $BaRu_{1-x}Mn_xO_{3-y}$ besonders gut geeignet, die Eigenschaftsänderungen bei Ersatz des 4d-Elements Ru durch das 3d-Element Mn zu untersuchen.

Die Ergebnisse ausführlicher Untersuchungen zu Phasengleichgewichten und Strukturbeziehungen im System $BaMnO_{3-y}$ werden in [48] mitgeteilt. Bei Temperaturen bis 1150°C ist der 2H-Typ (a = 5,699 Å, c = 4,817 Å; Sequenz hh) beständig. Oberhalb 1150°C existiert eine Reihe verschiedener Phasen mit zunehmendem Sauerstoffdefizit. Mit steigender Temperatur treten nacheinander ein rhomboedrischer 15-Schichtentyp (a = 5,681 Å, c = 35,377 Å, hexagonale Indizierung; Sequenz $(hhhhc)_3$) und hexagonale Stapelvarianten mit 8 Schichten (8H, a = 5,699 Å, c = 18,767 Å; Sequenz $(hhhc)_2$, 6 Schichten (6H, a = 5,683 Å, c = 14,096 Å; Sequenz hhhchc), 10 Schichten (10H, a = 5,680 Å, c = 23,373 Å; Sequenz $(hchhc)_2$) und 4 Schichten (4H, a = 5,672 Å, c = 9,319 Å; Sequenz $(hc)_2$) auf [48], wobei bemerkenswert ist, daß die 6H-Modifikation nicht vom hexagonalen $BaTiO_3$-Typ (Sequenz $(hcc)_2$) ist, sondern hier die zweite für 6 Schichten mögliche Stapelfolge hhhchc realisiert wird.
Darüberhinaus wird in [1] und [74] von der Existenz einer 9R-Phase (in [74] als Hochdruckmodifikation mit den hexagonalen Gitterkonstanten a = 5,662 Å und c = 20,92 Å) berichtet.

7.2 Darstellung, Struktur und Analyse

Die Probenpräparation geschah nach der in 14.2 beschriebenen Methode. Aus den Ausgangsverbindungen $BaCO_3$, Mn- und Ru-Pulver konnten Präparate mit x = 0; 0,1; 0,333; 0,5; 0,667; 0,85; 0,95 und 1 unter den in Tab. 24 angegebenen Glühbedingungen homogen erhalten werden. Sämtliche Ru-haltigen Produkte fielen als schwarze Pulver an.

Im Bereich x = 0 bis 0,85 tritt röntgenographisch das für die rhomboedrische 9-Schichtenstruktur typische Reflexmuster auf (s. Abb. 4), wobei ein zur Auswertung günstiger Kristallisationsgrad mit $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung und schmalen Reflexen vor allem bei höherem Mn-Gehalt erst mit Temperaturen über 1100°C erreicht werden konnte. In Tab. 25 sind die Röntgeninterferenzen von $BaRu_{0,9}Mn_{0,1}O_3$ (x = 0,1) als Beispiel einer hexagonalen Indizierung bei 9R-Symmetrie angegeben. Alle Reflexe erfüllen die Rhomboederbedingung -h+k+l = 3n.

Bei der Zusammensetzung mit x = 0,95 traten bis 1100°C breite Reflexe einer 2H-Struktur auf, die bei weiterer Temperatursteigerung den scharfen Linien einer 6H-Struktur der Sequenz hhhchc (s. Abb. 4) wichen. Interferenzen eines 9-Schichtentyps waren trotz mehrfachen Ansatzes nur neben denen von anderen Phasen zu beobachten. Von den zahlreichen $BaMnO_{3-y}$-Phasen wurden der 2H-Typ (braunes Pulver), die 15R- und die 6H-Modifikation (jeweils schwarz) präpariert. In allen Fällen war die $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung schwach (2H) bis deutlich ausgeprägt (6H und 15R) vorhanden, und lediglich im 15R-Beugungsdiagramm waren noch sehr schwache Reflexe bei 2θ = 26,15° und 41,4° erkennbar, die vermutlich auf geringe Reste von 6H- oder 8H-Phasen (vgl. [48]) zurückzuführen sind. Der Versuch, vollständige Homogenität durch noch längeres Glühen unter geringfügiger Erhöhung der Temperatur zu erzielen, führte bei einem ersten Ansatz zur Umwandlung in den 6H-Typ, so daß von weiterem Erhitzen abgesehen wurde. Die Indizierung von 6H-$BaMnO_{2,97}$ ist in Tab.26 angegeben. Im Diagramm von

Tabelle 24 : Glühtemperaturen (in °C) und -zeiten (h = Stunden, d = Tage) im System $BaRu_{1-x}Mn_xO_{3-y}$

x	650°	800°	850°	900°	950°	1000°	1050°	1100°	1150°	1200°	1250°	1300°	1350°
0				3d		14d		1d		1d			
0,1			20h	23h	23h	22h	25h		48h			(22+75+22)h	
0,333				14h		10h						(12+10)h	
0,5				14h		10h						(14+10)h	
0,667				14h		10h						(12+10)h	
0,85				14h		10h						(14+10)h	
0,95	wie x = 0,85 , dann										19h		24h
1(2H)	10d	11d		25		27d	6d	3h					
1(15R)						25h				66h	(22+19)h	48h , dann	
								17h				7d	
1(6H)				14h		10h						7d	(7+1)h

Tabelle 25 : Röntgeninterferenzen von 9R-$BaRu_{0,9}Mn_{0,1}O_3$

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

hexagonal: a = 5,741(3) Å; C = 21,56(1) Å

Int.	2 ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ ber.	hkl
s	18,30	253	253 $\bar{\alpha}$	101
sss	19,67	292	292 $\bar{\alpha}$	012
s	24,35	445	445 $\bar{\alpha}$	104
sss	24,77	460	460 $\bar{\alpha}$	006
st	27,38	560	560 $\bar{\alpha}$	015
sst	31,17	722	721 $\bar{\alpha}$	110 x)
m-s	34,25	867	867 $\bar{\alpha}$	107
ss	37,56	1036	1036 $\bar{\alpha}$	009
m	37,99	1059	1059 $\bar{\alpha}$	018
m-s	39,95	1167	1166 $\bar{\alpha}$	024
sss	40,21	1182	1181 $\bar{\alpha}$	116
st-m	41,95	1281	1281 $\bar{\alpha}$	205
s	45,90	1520	1519 $\bar{\alpha}$	1.0.10
s	46,98	1589	1588 $\bar{\alpha}$	027
sss	49,52	1754	1757 $\bar{\alpha}$	119
m-s	49,93	1781	1780 $\bar{\alpha}$	208
sss	51,51	1888	1887 $\bar{\alpha}$	214
m	53,18	2003	2002 $\bar{\alpha}$	125
m	55,40	2161	2160 α_1	300
s	55,55	2172	2171 α_2	
s-ss	56,45	2237	2236 α_1	0.2.10
ss	56,61	2248	2248 α_2	
ss	57,40	2306	2306 α_1	217
sss	57,55	2317	2317 α_2	
sss	58,65	2399	2397 α_1	1.0.13
sss	58,80	2410	2409 α_2	
s-ss	59,97	2498	2497 α_1	128
ss	60,13	2510	2509 α_2	
sss	60,85	2565	2562 $\bar{\alpha}$	1.1.12

Fortsetzung Tabelle 25 :

Int.	2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber.	hkl
ss	63,15	2742	2742 α_1	0.1.14
sss	63,34	2757	2755 α_2	
m-s	64,91	2880	2880 α_1	220
s	65,10	2895	2894 α_2	
s	65,88	2957	2957 α_1	2.1.10
ss	66,06	2971	2972 α_2	
ss	67,88	3117	3117 α_1	0.2.13
sss	68,06	3132	3133 α_2	

x) $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung bereits ab diesem Reflex erkennbar.

2H-$BaMnO_3$ waren keine zusätzlichen Reflexe, wie sie z.B. bei den (Pseudo-)2H-Phasen unter 3.2.2 und 3.2.3 auftraten, vorhanden.

Die gefundenen Gitterkonstanten im System $BaRu_{1-x}Mn_xO_{3-y}$ sind neben den Ergebnissen der analytischen Untersuchungen in Tab. 27 unter Angabe des Strukturtyps und der hexagonalen Deformation aufgelistet. Zum Vergleich sind die Zellkonstanten aus [1,13,48,74] mitangegeben. Nach der Bestimmung des Oxydationsgrads $\overline{Ox}$ (14.5.1) liegt bis auf die 15R- und 6H-Modifikationen von $BaMnO_{3-y}$ bei allen Verbindungen ein vollständig besetztes Anionengitter vor. Die Resultate der Bariumanalysen und Dichtebestimmungen (s. 14.5.2 und 14.6) befinden sich in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Werten (s. Tab. 27).

Tabelle 26 : Röntgeninterferenzen von 6H-$BaMnO_{2,97}$
(Sequenz hhhchc)
Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung
hexagonal: a = 5,665(3) Å; c = 14,01(1) Å

Int.	2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber.	hkl
sss	22,12	368	368	102
st	26,35	520	219	103
m-s	31,36	730	731	104
sst	31,59	741	741	110 x)
sss	31,87	754	757	005
sss	36,67	990	988	200
m-s	36,97	1005	1004	105
ss	37,18	1016	1013	113
			1018	201
s	38,53	1089	1090	006
ss	38,92	1110	1109	202
st	41,58	1260	1260	203
s-ss	42,91	1338	1337	106
s	45,15	1474	1472	204
ss	49,15	1730	1728	210
			1730	107
s	49,38	1745	1745	205
s-ss	50,69	1832	1831	116
m-s	53,17	2003	2001	213
s	54,20	2075	2078	206
s	56,08	2210	2213	214
m	56,26	2223	2222	300
ss	59,58	2468	2471	207
s	59,83	2487	2485	215
			2495	303
s-ss	62,63	2701	2699	109
ss	64,18	2822	2818	216
sss	65,52	2928	2925	208
m-s	65,96	2963	2963	220

x) $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung bereits ab diesem Reflex erkennbar.

Tabelle 27 : Gitterkonstanten (in Å), hexagonale Deformation, Dichten und Analysendaten für das System $BaRu_{1-x}Mn_xO_{3-y}$

x	a	c	Struktur	3L/a[b]	ϱ (g/cm³) gef.	ϱ (g/cm³) ber.	$\overline{Ox}$	3-y	Ba (%) gef.	Ba (%) ber.	Literaturwerte a	Literaturwerte c	
0	5,749(3)	21,61(1)	9R	1,253	6,55(5)	6,81	3,96	2,98	47,9	47,95	5,75	21,60	[13]
0,1	5,741(3)	21,56(1)		1,252			3,99	3,00	48,7	48,74			
0,333	5,724(3)	21,43(1)		1,248			3,99	3,00	51,0	50,67	5,728	21,42	[1][c]
0,5	5,710(3)	21,32(1)		1,245			3,98	2,99	52,5	52,15			
0,667	5,697(3)	21,21(1)		1,241			3,98	2,99	53,3	53,72	5,706	21,28	[1][c]
0,85	5,680(3)	21,03(1)		1,234	6,14(5)	6,29	3,99	3,00	55,7	55,56	5,691	21,18	[1][c]
0,95	5,665(3)	14,02(1)	6H	1,237			4,00	3,00	56,9	56,62			
1	5,697(3)	4,817(2)	2H	1,268	5,70(5)	5,89	3,99	3,00	57,3	57,15	5,699	4,817	[48]
											5,695	4,812	[74]
1	5,681(3)	35,35(2)	15R	1,244			3,94	2,97	57,7	57,27[a]	5,681	35,377	[48]
1	5,665(3)	14,01(1)	6H	1,237	5,96(5)	6,14[a]	3,94	2,97	57,3	57,27[a]	5,683	14,096	[48]

a) Unter Berücksichtigung des analytisch festgestellten Sauerstoffdefizits berechnet.

b) Im kubischen Perowskit: 1,2247

c) Die Werte wurden mangels einer Tabelle einem Schaubild entnommen.

7.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen und spezifischer Widerstand

7.3.1 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

$BaRuO_3$ gehört zu den metallartigen Leitern [63,64]; wie Abb. 22 zeigt, absorbiert es erwartungsgemäß (vgl. dazu 4.3 und 5.3) im gesamten IR-Bereich, während es sich bei den reinen $BaMnO_{3-y}$-Phasen mit ihren diskreten Schwingungen zumindest um Halbleiter handeln muß. In Übereinstimmung dazu wurde für 2H-$BaMnO_3$ ein entsprechend hoher elektrischer Widerstand gemessen ($\varrho = 3 \cdot 10^5 \Omega$ [74]).

In IR/FIR-Spektren lassen sich von den übrigen Gitterschwingungen die der Ba-Translationen deshalb abtrennen, weil letztere in den Perowskiten $Ba_2BB'O_6$ gut separiert im Gebiet von 100 - 150 cm^{-1} liegen [38]. Nach den Erfahrungen aus den Mischkristallreihen der vorstehenden Kapitel können entsprechende Banden auch bei noch etwas höheren Energien (~180cm^{-1}) erscheinen. Bei starken Strukturierungen im niederfrequenten Bereich muß jedoch offenbleiben, ob es sich tatsächlich um reine Translationsbanden handelt, da sich eine hohe Bandenzahl auch als Resultat von Kopplungen zwischen Translationen und energiearmen Gerüstschwingungen gleicher Rasse deuten ließe.

Für den 2H-Typ sind 3 IR-aktive Oktaederschwingungen zu erwarten ($A_{2u} + 2E_u$; 3.3). Eine entsprechende Anzahl konnte außer an $BaCoO_{3-y}$-Phasen (3.3) auch an stöchiometrischem 2H-$BaIrO_3$ (4.3) beobachtet werden. Die für 2H-$BaMnO_3$ bei Auswertung aller Banden und Schultern (in cm^{-1}: 665 m, 610 st, 595 st, 485 br, 410 m, 390 m, 360 sh, 325 m, 240 w; Ba-Translation: 170 (Schwerpunkt); die Bande bei 70 cm^{-1} ist evtl. gerätebedingt) vorgefundene Zahl von 9 Banden ist daher selbst unter der Annahme, daß die Schwingungen der Rasse E_{1u} aufspalten, nicht erklärlich. Auffallend ist darüberhinaus die starke Ähnlichkeit zu den 9R-Spektren obwohl

röntgenographisch keinerlei Abweichungen zur 2H-Symmetrie festzustellen sind.

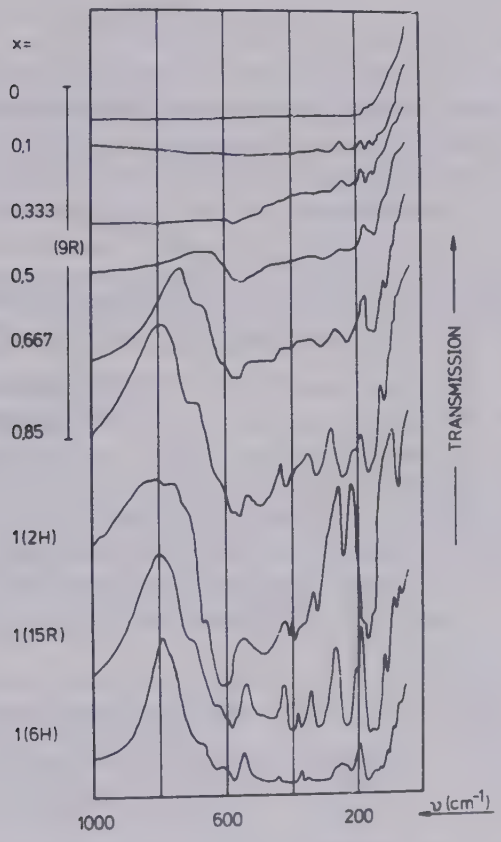


Abb. 22 : IR/FIR-Spektren der Reihe $BaRu_{1-x}Mn_xO_{3-y}$

Für den rhomboedrischen 15R-Typ $BaMnO_3 \equiv Ba_5Mn_5O_{15}$ (R.G. $R\bar{3}m$ - D_{3d}^5; Nr. 166 [17]) sind aus der Faktorgruppenanalyse [37] für k = 0 folgende 75 irreduziblen Darstellungen zu errechnen (Lagen [48]: Ba in 2a und 2x2c, Mn in 1b und 2x2c, O in 3e und 2x6h):

$$\Gamma_{tot} = 8A_{1g} + 2A_{2g} + 10E_g + 3A_{1u} + 12A_{2u} + 15E_u \ .$$

Nach Abzug des akustischen Zweigs und der Ba-Translationen ($2A_{1g} + 2E_g + 4A_{2u} + 4E_u$) bleiben noch die Gerüstschwingungen

$$\Gamma_{Mn_5O_{15}} = 6A_{1g}(R) + 2A_{2g}(ia) + 8E_g(R) + 3A_{1u}(ia) + 8A_{2u}(IR) + 11E_u(IR)$$

übrig. Davon sind 19 IR-aktiv.
Das aufgefundene Spektrum ist entsprechend linienreich. Der Schwerpunkt der Ba-Translationen liegt bei ~ 150 cm^{-1}.

Bei den 6H-Spektren ergeben sich in Abhängigkeit von der Sequenz verschiedene Anzahlen an IR-aktiven Schwingungen: Für einen hexagonalen Perowskit ABO_3 vom 6H-$BaTiO_3$-Typ (Sequenz $(hcc)_2$, R.G. $P6_3/mmc$ - D_{6h}^4, Nr. 194) ergibt die Faktorgruppenanalyse (k = 0; Lagen: A in 2b und 4f, B in 2a und 4f, O in 6h und 12k [46]) nach Abzug der akustischen Schwingungen und Translationen von A ($A_{1g} + 2B_{1g} + E_{1g} + 2E_{2g} + 3A_{2u} + B_{2u} + 3E_{1u} + E_{2u}$) folgende Schwingungen innerhalb des M_6O_{18}-Oktaedergerüsts:

$$\Gamma_{M_6O_{18}} = 4A_{1g}(R) + 2A_{2g}(ia) + 4B_{1g}(ia) + B_{2g}(ia) + 5E_{1g}(R) + 6E_{2g}(R) + A_{1u}(ia) + 4A_{2u}(IR) + 2B_{1u}(ia) + 5B_{2u}(ia) + 6E_{1u}(IR) + 6E_{2u}(ia).$$

Damit sind 10 IR-aktive Oktaederfrequenzen zu erwarten.

Für ABO_3 mit der Sequenz hhhchc (R.G. $P\bar{6}m2$ - D_{3h}^1 (Nr. 187); Lagen: A in 1a, 1d, 2h und 2i, B in 2x2g und 2i, O in 3j, 3k und 2x6n [48]) verbleiben von 90 irreduziblen Schwingungen (k = 0) nach Abzug der Translationen und des akustischen Zweigs ($2A_1' + 5E' + 5A_2'' + 2E''$) folgende B_6O_{18}-

Gerüstschwingungen:

$$\Gamma_{B_6O_{18}} = 9A_1'(R) + 4A_2'(ia) + 12E'(R,IR) + 2A_2''(ia) + 8A_2''(IR) + 11E''(R).$$

Davon sind 20 IR-aktiv.

Das gesamte Spektrum für 6H-$BaMnO_{3-y}$ (Sequenz hhhchc) besteht aus mehreren kaum aufgelösten Bandengruppen. Der Schwerpunkt einer breiten Bande im Bereich der Ba-Translationen mit zahlreichen Schultern auf der energiearmen Seite liegt bei etwa 160 cm^{-1} (Absorptionsmaximum bei 170 cm^{-1}). Die im Vergleich zu 6H-$BaFeO_{3-y}$ [36] und weiteren Vertretern der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur (z.B. $BaM_{0,333}M'_{0,667}O_3$, M = Co, Ni, Seltene Erden, M' = Ru, Ir [4,11], sowie unter 4.3 und 5.3) deutlich höhere Zahl (> 10) an Absorptionslinien spricht erwartungsgemäß für das Vorliegen der Schichtfolge hhhchc.

Innerhalb des 9R-Gebiets (x = 0 bis 0,85) geht mit steigendem Mn-Gehalt die Überlagerung mit einer kontinuierlichen Absorption deutlich zurück, was auf eine Abnahme der Konzentration freier Elektronen schließen läßt. Das am besten aufgelöste Spektrum besitzt $BaRu_{0,15}Mn_{0,85}O_3$.

Für einen hexagonalen Perowskit ABO_3 mit 9R-Struktur ergibt die Faktorgruppenanalyse mit k = 0 (Atomlagen [13]: A in 3a und 6c, B in 3b und 6c, O in 9e und 18h; R.G. $R\bar{3}m$; Nr. 166) die insgesamt 45 irreduziblen Darstellungen:

$$\Gamma_{tot} = 4A_{1g} + A_{2g} + 5E_g + 2A_{1u} + 8A_{2u} + 10E_u$$

Nach Abzug der akustischen Schwingungen und der A-Translationen ($A_{1g} + E_g + 3A_{2u} + 3E_u$) verbleiben folgende Schwingungen innerhalb des B_9O_{27}-Oktaedergerüsts:

$$\Gamma_{B_9O_{27}} = 3A_{1g}(R) + A_{2g}(ia) + 4E_g(R) + 2A_{1u}(ia) + 5A_{2u}(IR) + 7E_u(IR).$$

Mit nachstehender Auswertung des Bereichs der Oktaederschwingungen (690 sh, 620 sh, 570 st, 550 st, 510 sh, 490 st, 460 sh, 415 m, 400 sh, 320 m, 245 m, 205sh) wird die unter Annahme einer statistischen Verteilung von Mn und Ru geforderte Zahl von 12 IR-aktiven Schwingungen erreicht, wobei zu berücksichtigen ist, daß durch die Statistik in den Oktaederzentren mit einer leichten Verbreiterung der Banden gerechnet werden muß. Für x = 0,5 liegt der Schwerpunkt der Ba-Translationen bei etwa 150 cm^{-1}. Er verschiebt sich mit steigendem x geringfügig bis 160 cm^{-1}. Gleichzeitig trennt sich auf der frequenzarmen Seite eine weitere Linie bei 110 cm^{-1} (x = 0,667) bzw. 115 cm^{-1} (x = 0,85) ab.

Auf der Ru-reichen Seite ($x \leq 0,5$) sind Kopplungen nicht auszuschließen.

7.3.2 Vergleich mit den spezifischen Widerständen

Von den Präparaten der Reihe $BaRu_{1-x}Mn_xO_{3-y}$ mit x = 0; 0,333; 0,5 und 0,667 wurden an gepreßten, jedoch nicht gesinterten Pulverproben die spezifischen Widerstände bei der Robert Bosch GmbH, Stuttgart bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 28 angegeben.

Die Substitution von Ru in $BaRuO_3$ durch Mn führt zu einem sehr starken Anstieg des Widerstandes. Dieses Verhalten steht im Einklang mit den Ergebnissen der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen, die in gleicher Richtung eine fallende Konzentration freier Elektronen anzeigten.

Bei allen Mn- haltigen Verbindungen wird von einer nicht näher beschriebenen Abhängigkeit des Widerstandes vom Preßdruck berichtet. Zudem ist es nicht auszuschließen, daß sich bei geeigneter Vorbehandlung (z.B. Sintern der Tabletten, Optimierung der Korngröße etc.) die Widerstände

noch erniedrigen könnten. Direkte Vergleiche sind daher nur innerhalb dieser Meßreihe möglich (vgl. dazu auch 5.3.2).

Tabelle 28 : Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen im System $BaRu_{1-x}Mn_xO_3$

x	Präparat	T_{max}	spez. Widerstand ϱ (in Ω cm)	spez. Leitfähigkeit $\sigma(=\frac{1}{\varrho})$ (in $\Omega^{-1}cm^{-1}$)
0	$BaRuO_3$	1200	0,041	24,6
0,333	$BaRu_{0,667}Mn_{0,333}O_3$	1300	0,091	11,0
0,5	$BaRu_{0,5}Mn_{0,5}O_3$	1300	0,663	1,51
0,667	$BaRu_{0,333}Mn_{0,667}O_3$	1300	41,9	0,024

7.4 Diskussion

Im System $BaRu_{1-x}Mn_xO_{3-y}$ ist im Gebiet von x = 0 bis 0,85 eine rhomboedrische 9-Schichtenstruktur mit der Sequenz $(hhc)_3$ beständig. Die hexagonalen Gitterkonstanten sind in Abb. 23 in Abhängigkeit von x aufgetragen. Mit steigendem x ist eine kontinuierliche Abnahme der Werte zu beobachten, die sich bei a praktisch linear vollzieht, während in c-Richtung für $x \geq 0,5$ ein stärkerer Rückgang vorliegt. Nach den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen und den Leitfähigkeitsmessungen beteiligen sich offenbar allein die Edelmetallelektronen an dem Leitungsmechanismus. Dieses Verhalten deckt sich mit den Erfahrungen an vielen weiteren polynären Oxiden mit Edelmetall- und 3d-Ionen [34,36].

Die 9R-Gitterkonstanten liegen vor allem auf der Mn-reichen Seite deutlich niedriger als die Literaturwerte ([1]; s. Tab. 27). Für x = 0,95 konnte statt der erwarteten 9R-Struktur bei hohen Temperaturen eine 6H-Phase erhalten werden, deren Beugungsmuster auf den gleichen Strukturtyp wie 6H-$BaMnO_{3-y}$ hinweist (Sequenz hhhchc). Bei beinahe identischen Gitterkonstanten - für x = 0,95 ist c geringfügig größer als bei x = 1 (s. Tab. 27) - zeichnet sich $BaRu_{0,05}Mn_{0,95}O_3$ durch ein vollständig besetztes Anionengitter aus, während für die reine Mn-6H-Verbindung ein leichtes Sauerstoffdefizit festgestellt wurde ($BaMnO_{2,97}$).

Im Rahmen der angegebenen Phasenbreiten im System $BaMnO_{3-y}$ stehen die Ergebnisse der hier untersuchten 2H- und 15R-Varianten in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten [48]. Die Abweichungen in den Gitterkonstanten bei den 6H-Phasen könnten mit dem hohen Sauerstoffgehalt des vorliegenden 6H-Präparats in Verbindung stehen.

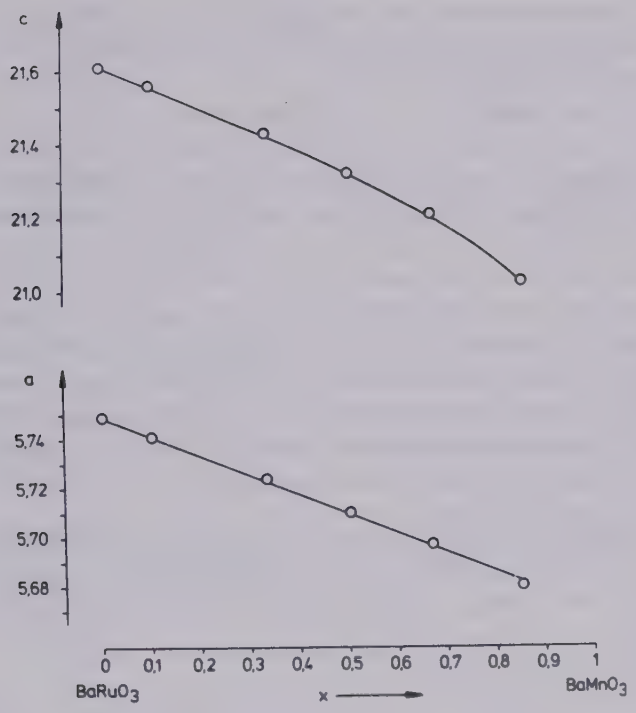


Abb. 23 : 9R-Gitterkonstanten (in Å) im System $BaRu_{1-x}Mn_xO_3$ in Abhängigkeit von x

Das 3L:a-Verhältnis liegt bei allen Verbindungen über dem für kubische Perowskite berechneten Wert von 1,2247. Innerhalb des 9R-Gebiets nimmt mit steigendem Mn-Gehalt die hexagonale Deformation stetig ab. Bei den reinen Mn-Verbindungen fällt sie mit steigendem kubischen Packungsanteil der Phasen (2H: 0 %, 15R: 20 %, 6H: 33 % kubisch gepackte Schichten). Trotz des unterschiedlichen Sauerstoffgehalts der Verbindungen liegt die hexagonale Deformation von 2H-$BaMnO_3$ dicht bei dem Wert von 2H-$BaCoO_{2,85}$ (1,266) (Tab. 3), während 2H-$BaIrO_3$ (Tab. 7) offensichtlich eine Sonderstellung einnimmt (1,37).

8 Präparate vom Typ $BaM_{0,9}Z_{0,1}O_3$ (M = Ru, Ir; Z = Mn, Fe, Co, Ni)

8.1 Einleitung

Die Präparate $BaRu_{0,1}Z_{0,1}O_3$ mit Z = Co und Mn und $BaIr_{0,9}Co_{0,1}O_3$ wurden bereits innerhalb der vorstehend beschriebenen Reihen hergestellt und charakterisiert (5.2.2, 7.2 bzw. 4.2.3). Im Gegensatz zur Mn-Verbindung weicht die 9R-Struktur (Sequenz $(hhc)_3$) des $BaRuO_3$ beim Einbau von Kobalt in einen 4H-Typ (Sequenz $(hc)_2$) aus. Dasselbe Verhalten ist bei Substitution von Ru durch Fe zu beobachten [36]. Ein entsprechendes Ni-Präparat bleibt nach [1] zweiphasig. Da aber nur Temperaturen bis 1100°C angewendet wurden, erschien ein Neuansatz zweckmäßig.

Ein Einbau von Co in $BaIrO_3$ konnte nicht nachgewiesen werden; das System $BaIr_{1-x}Fe_xO_{3-y}$ verhält sich analog[x]. Unbekannt sind bisher die Auswirkungen bei Substitution mit Mn und Ni.

8.2 Darstellung, Struktur und Analyse

8.2.1 $BaRu_{0,9}Ni_{0,1}O_3$

Beginnend mit 850°C wurde für ein Gemisch aus $BaCO_3$, $NiCO_3$ und Ru-Pulver die Temperatur nach je 20-25 Stunden in Schritten von 50° auf 1050° erhöht. Die Beugungsdiagramme des stets schwarzen Pulvers zeigten während der gesamten Glühzeit - wie bereits in [1] beschrieben - nebeneinander Reflexe einer 9R- und 6H-Phase vor (vgl. dazu auch Abb. 4), deren Intensitätsverhältnis sich nach 48 h 1150°C noch etwas zugunsten des 6H-Anteils verschob. Nach weiteren 22 und 75 h

---

x) A. Ehmann, unveröffentlichte Versuche zum System $BaIr_{1-x}Fe_xO_{3-y}$.

1300°C sowie 26 h 1350°C zeigte sich jedoch das für eine 4H-Struktur typische Reflexmuster. Eine vollständige Indizierung gelang mit a = 5,733(3) Å und c = 9,506(5) Å. Die vergleichsweise hohe Reflexintensität und bereits bei niedrigen Winkeln erkennbare $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung wiesen auf einen günstigen Kristallisationsgrad hin. Die Schichtdicke L fällt mit 2,38 Å in den für BaO_3-Schichten üblichen Bereich.

Nach der Bestimmung des durchschnittlichen Oxydationsgrads (s. 14.5.1) liegt praktisch ein vollbesetztes Anionengitter vor (theoretisch: $\overline{Ox}$ = +4,0; gefunden + 3,98). Bis auf eine geringfügige rotbraune Verfärbung des Lösungsmittels ist die Substanz in HCl unlöslich. Der gravimetrisch bestimmte Ba-Gehalt (48,8 %) steht in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert (48,67 %). Eine Dichtemessung war wegen der zu geringen Menge an Substanz nicht möglich (Röntgendichte: 6,93 g/cm^3).

Das IR-Spektrum entspricht dem für $BaRu_{0,9}Co_{0,1}O_3$ erhaltenen (s. Abb. 24). Eine sich über den gesamten Bereich erstreckende kontinuierliche Absorption[x)] zeigt eine hohe Konzentration delokalisierter Elektronen an (vgl. dazu 4.3).

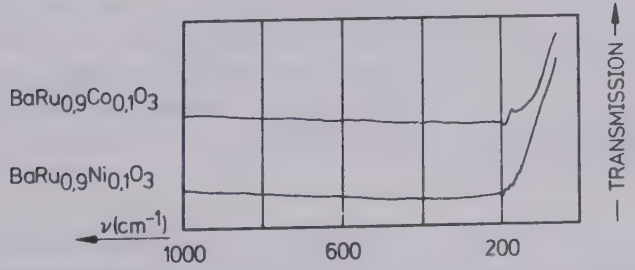


Abb. 24 : IR/FIR-Spektren von $BaRu_{0,9}Z_{0,1}O_3$ (Z = Co, Ni)

x) Geringe Schwankungen in der Transmission im Bereich um 200 cm^{-1} sind gerätebedingt.

8.2.2 $BaIr_{0,9}Z_{0,1}O_3$ (Z = Mn, Ni)

Präparate der Zusammensetzung $BaIr_{0,9}Mn_{0,1}O_3$ und $BaIr_{0,9}Ni_{0,1}O_3$ (aus $BaCO_3$, Ir und $NiCO_3$) wurden unter folgenden Reaktionsbedingungen geglüht: 9h 900°, 12h 1000°, je 24h 1100° und 1200°, 39h 1300°C. Röntgenographisch zeigen die schwarz anfallenden Pulver schon nach dem ersten Glühen übereinstimmend das für HT(2)-$BaIrO_3$ typische Reflexmuster.

Da im gesamten Verlauf der Glühbehandlung keinerlei Hinweise auf weitere Phasen gewonnen werden konnten, wurden die Versuche abgebrochen.

8.3 Diskussion

Präparate der Zusammensetzung $BaM_{0,9}Z_{0,1}O_3$ zeigen in Abhängigkeit vom Edelmetall (M = Ru, Ir) und vom Übergangselement (Z = Mn, Fe, Co, Ni) ein unterschiedliches Strukturverhalten. In HT(2)-$BaIrO_3$ ist unabhängig vom d-Ion kein Ersatz von Ir möglich, während bei $BaRuO_3$ mit Ausnahme der 9R-Mn-Verbindung ein Übergang in den 4H-Typ stattfindet (s. 5.2.2 (Co), 7.2 (Mn) bzw. [36] (Fe)). Gemeinsamkeiten der Ru-haltigen Verbindungen bestehen in der Unlöslichkeit in HCl und der kontinuierlichen Absorption im IR. Wie durch Messungen des spezifischen Widerstands an $BaRu_{0,9}Co_{0,1}O_3$, $BaRu_{0,9}Mn_{0,1}O_3$ und $BaRu_{0,9}Fe_{0,1}O_3$ bestätigt wurde, liegt durchweg eine hohe Leitfähigkeit vor (s. Tab. 22 (5.3.2) und Tab. 28 (7.3.2)).

Ausgehend von $BaRuO_3$ ist ein Zugang zur 4H-Struktur auf verschiedenen Wegen möglich. Neben der beschriebenen Variation in der Besetzung der Oktaederzentren führt auch eine partielle Substitution von Ba durch das kleinere

Sr-Ion (Ionenradien (KZ 6) nach [66]: Ba: 1,35 Å; Sr: 1,18Å) zu einer 4H-Struktur ($Ba_{5/6}Sr_{1/6}RuO_3$).

Durch Druckanwendung (~ 15 kbar) ist der 4H-Typ ebenfalls erhältlich [43].
Die Gitterkonstanten und L-Werte der verschiedenen 4H-Vertreter stehen in Tab. 29. Zum Vergleich sind neben Literaturdaten Werte für $BaRu_{0,9}Mn_{0,1}O_3$ und $BaRuO_3$ (jeweils 9R-Struktur) mitangegeben.

Ihrem höheren hexagonalen Packungsanteil entsprechend (vgl. dazu 4.5 bzw. [48]) sind die mittleren Schichtdicken der 9R-Verbindungen (Sequenz $(hhc)_3$; 66,7 % h-Anteil) größer als die der 4H-Phasen (Sequenz $(hc)_2$; 50 % h-Anteil)(vgl. [48]). Die Gitterkonstanten der $BaRuO_3$-Druckmodifikation und den Fe-, Co- und Ni-haltigen Verbindungen liegen nahe beieinander, während eine Substitution in den dichtest gepackten Schichten, $Ba_{5/6}Sr_{1/6}RuO_3$, zu kleineren Zellabmessungen führt.

Tabelle 29 : Gitterkonstanten und mittlere Schichtdicken L (jeweils in Å) Ru-haltiger 4H- und 9R-Stapelvarianten

Zusammensetzung	Struktur	a	c	L	Gitterkonstanten aus
4H-$BaRuO_3$ (HP)		5,73	9,50	2,375	[43]
$BaRu_{0,9}Fe_{0,1}O_3$		5,734(2)	9,510(5)	2,378	[36]
$BaRu_{0,9}Co_{0,1}O_3$	4H	5,733(3)	9,502(5)	2,376	5.2.2
$BaRu_{0,9}Ni_{0,1}O_3$		5,733(3)	9,506(5)	2,377	8.2.1
$Ba_{5/6}Sr_{1/6}RuO_3$		5,714(3)	9,485(5)	2,371	x)
		5,712(5)	9,488(5)	2,372	[75]
$BaRu_{0,9}Mn_{0,1}O_3$	9R	5,741(3)	21,56(1)	2,396	7.2
9R-$BaRuO_3$	9R	5,749(3)	21,61(1)	2,401	5.2.2
		5,75	21,60	2,40	[13]

x) aus $BaCO_3$, $SrCO_3$ und Ru bei 16h 800°, 42h 1000° und 21h 1100°C hergestellt.

8.4 Weitere Untersuchungen im System $BaRu_{1-x}Ni_xO_{3-y}$

Im System $BaRu_{1-x}Ni_xO_{3-y}$ existieren nach [1] Mischkristalle nur im Bereich von x = 0,25 bis x = 0,333. Es handelt sich dabei um Vertreter der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur (Sequenz $(hcc)_2$) wobei für x = 0,333 eine 1:2-Ordnung auf den Oktaederplätzen - zwei Ru_2O_9-Gruppen sind über NiO_6-Eineloktaeder verbrückt - auch Gegenstand späterer Untersuchungen war ([11,46], sowie die dort zitierte Literatur). Präparate mit höherem Ni-Gehalt blieben stets mehrphasig. Ein Versuch, bei Zusammensetzungen mit x = 0,5 und 0,667 , den Erfahrungen mit $BaRu_{0,9}Ni_{0,1}O_3$ (x = 0,1) entsprechend, durch Anwendung hoher Glühtemperaturen (bis 1350°C) Homogenität zu erzielen, mißlang. Die Zählrohraufnahmen waren gekennzeichnet durch zahlreiche, nicht weiter identifizierte Linien wechselnder Intensität.

9 System $BaRu_{1-x}Ir_xO_3$

9.1 Darstellung, Struktur und Analyse

$BaRuO_3$ kristallisiert unter Normalbedingungen in einer rhomboedrischen 9-Schichten-Struktur [13]. Eine Übersicht über die verschiedenen $BaIrO_3$-Phasen ist unter 4.1 zu finden. Nachfolgende Untersuchungen am System $BaRu_{1-x}Ir_xO_3$ sollen klären, ob und auf welchem Weg ein Übergang von der 9R-$BaRuO_3$- zur HT(2)-$BaIrO_3$-Struktur stattfindet. Dazu wurden zu den in 5.2.2 und 4.2.2 bereits beschriebenen Endgliedern Präparate mit den Zusammensetzungen x = 0,333; 0,5 und 0,667 aus $BaCO_3$, Ir- und Ru-Pulver hergestellt (vgl. 14.2). Die dabei angewendeten Glühbedingungen stehen in Tab. 30. Die Präparate fielen als leicht gesinterte, schwarze Pulver an.

Die Beugungsdiagramme der Ru-reichen Verbindungen mit x = 0,333 und 0,5 lassen sich vollständig mit den in Tab. 31 angeführten Gitterkonstanten einer 9R-Struktur indizieren. Alle Reflexe erfüllen die Rhomboederbedingung. Am Beispiel von $BaRu_{0,9}Mn_{0,1}O_3$ ist unter 7.2 (Tab. 25) eine 9R-Indizierung angegeben. Abb. 4 zeigt das typische Reflexmuster als Strichdiagramm.

Die bei höheren Winkelmarken für $x \leq 0,5$ stets vorhandene $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung geht bei weiterem Einbau von Ir (x = 0,667) bei zunehmender Reflexbreite verloren (s. Abb. 25). Gleichzeitig tauchen sehr schwache Interferenzen bei $2\theta = 31,65^\circ$ und $36,25^\circ$ auf, die innerhalb des 9R-Systems nicht zu indizieren sind; bei Verdopplung von c handelt es sich um 113- und 119-Reflexe.

Dieselben Linien waren für $BaRu_{0,5}Ir_{0,5}O_3$ (x = 0,5) bei aufsteigenden Glühtemperaturen bis 1200°C sichtbar, konnten aber durch längeres Nachglühen bei 1000°C ohne merkliche Änderung der Gitterkonstanten zum Verschwinden gebracht werden. Dieses Verfahren führte bei x = 0,667 nicht

Tabelle 30 : Glühzeiten (in h) und -temperaturen in der Reihe $BaRu_{1-x}Ir_xO_3$

x	900°C	1000°C	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C
0	s. Tabelle					
0,333	43	3x90	42	66		
0,5	43	3x90	42	66	23	22 , dann (6+130)h 1000°C
0,667				2x40		
1	s. Tabelle 3 (unter 3.2.1)					

Tabelle 31 : Gitterkonstanten (in Å) und Analysendaten für das System $BaRu_{1-x}Ir_xO_3$

x	a	c	$\overline{Ox}$	Ba (in %) gef.	ber.
0 ($BaRuO_3$)	5,749(3)	21,61(1)	3,96	47,9	47,95
0,333	5,755(3)	21,68(1)	3,98	43,2	43,35
0,5	5,760(3)	21,76(1)	3,99	41,8	41,37
0,667 x)	5,762(3)	21,85(1)	3,98	39,8	39,56
1 (HT(2)-$BaIrO_3$) +)	5,750(10)	22,25(5)	3,97	36,5	36,38

x) Neben 9R-Reflexen sind noch weitere Linien vorhanden.

+) vgl. 4.2.2

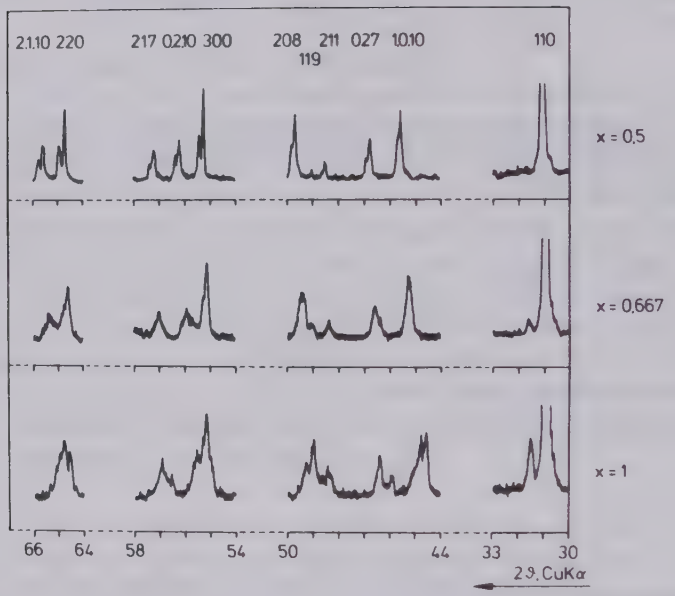


Abb. 25 : Ausschnitte von Beugungsdiagrammen der Reihe $BaRu_{1-x}Ir_xO_3$.
Die angegebene Indizierung bezieht sich auf die Zusammensetzung mit x = 0,5.

zum Ziel, vielmehr kommen im Beugungsdiagramm weitere schwache und breite Banden hinzu, die auch nach Verdopplung von c nur zum Teil zu indizieren waren. Gleichzeitig wurden die bereits früher vorhandenen Linien ebenfalls sehr breit und verschoben sich etwas nach höheren Winkeln, weshalb vorausgegangene Zersetzungsreaktionen nicht ausgeschlossen werden können. Mit den in Tab. 30 angegebenen Glühbedingungen handelt es sich um Ansätze, bei denen die zusätzlichen Reflexe am schwächsten auftraten.

Wie aus Abb. 25 hervorgeht, setzt sich der vom Übergang von x = 0,5 zu 0,667 vorgezeichnete Trend der "Aufweichung" der idealen 9R-Symmetrie bis zu HT(2)-$BaIrO_3$ (x = 1; vgl. 4.2.2) fort. Aus dessen Linienprofil geht die Anwesenheit weiterer Beugungsreflexe hervor. Gleichzeitig wird der Untergrund deutlich unruhiger. Im übrigen sei dazu auf die Ausführungen in Kap. 4 verwiesen.

Die Analysendaten (s. Tab. 31) stehen in Einklang mit den berechneten Werten. Die Verbindungen liegen stöchiometrisch mit vollbesetztem Anionengitter vor (ideal: $\overline{Ox}$ = +4,0).

9.2 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Eine kontinuierliche Absorption ist für HT(2)-$BaIrO_3$ in dessen Spektrum nur auf der energiereichen Seite zu beobachten, während sie sich für das gut leitende $BaRuO_3$ bis zu etwa 100 cm^{-1} erstreckt (s. Abb. 26), so daß gegenüber 9R-$BaRuO_3$ eine geringere Konzentration an freien Elektronen vorhanden sein muß (vgl. 4.3).

Wie aus den Schwingungsspektren der Reihe $BaRu_{1-x}Ir_xO_3$ in Abb. 26 hervorgeht, setzt die kontinuierliche Absorption mit steigendem Ir-Gehalt bei zunehmend höheren Energien ein. Für x = 0,667 ist bereits eine Strukturierung des Spektrums erkennbar, die bis zu x = 1 noch zunimmt, aber unvollkommen bleibt.

Die IR-Spektren der Ir/Ru-Mischkristalle erweisen sich als unabhängig von der Glühtemperatur und der Darstellungsmethode.

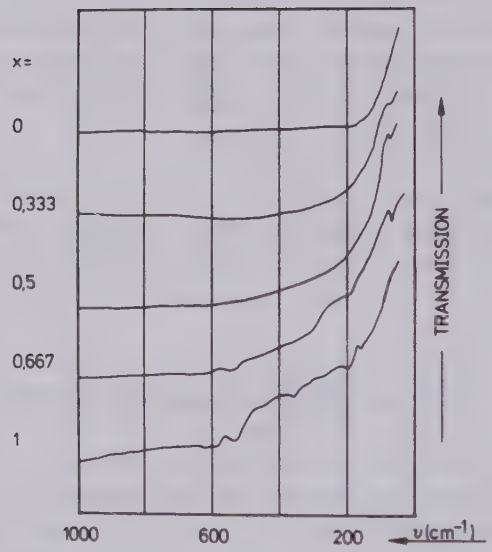


Abb. 26 : IR/FIR-Spektren der Reihe $BaRu_{1-x}Ir_xO_3$.
x = 0: 9R-$BaRuO_3$; x = 1: HT(2)-$BaIrO_3$.

9.3 Diskussion

In $BaRuO_3$ ist unter einer leichten Aufweitung des Gitters ein Ersatz von bis zu 50 % des Rutheniums durch Iridium ohne röntgenographisch feststellbaren Einfluß auf die Gittersymmetrie möglich. Wie Abb. 27 zeigt, nehmen bei weiterem Einbau von Ir die Gitterkonstanten in c-Richtung stark zu, während a zunächst noch schwach ansteigt, um dann nach einem Maximum bei $x \approx 0{,}7$ wieder etwas zurückzugehen. Gleichzeitig zeigt das Auftreten zusätzlicher Linien und einer Reflexverbreiterung den Übergang zu einer Struktur niedrigerer Gittersymmetrie an. In Abb. 24 ist die Verbindungslinie in diesem Bereich gestrichelt gezeichnet. Die beobachteten Reflexe besitzen eine direkte Verwandtschaft zu denen der reinen Ir-Verbindung.

Da die vierwertigen Edelmetallionen - diese Ladungsverteilung ist zugleich die wahrscheinlichste - sehr ähnliche Radien besitzen (Ru^{4+}: 0,62 Å; Ir^{4+}: 0,625 Å [66]), kann für die Gitteraufweitung kein Radienzuwachs verantwortlich gemacht werden.

In den Reihen $Ba_3B^{3+}M_2^{4,5+}O_9$ mit vier- und fünfwertigen Edelmetallionen und $M_2 = Ru_2$ [9], IrRu [5], Ir_2 [4], $Pt_{1/2}Ru_{3/2}$ [10] und PtRu [8] konnte gezeigt werden, daß für gleiches B mit fallender Zahl der pro Zelle durch die Edelmetallionen zur Verfügung gestellten, ungepaarten Elektronen (low spin-Konfiguration) die c-Abmessungen bei nur geringer Änderung von a in dieser Richtung steigen. Bei der Substitution von Ru^{4+} durch Ir^{4+} im System $BaRu_{1-x}Ir_xO_3$ nimmt die Anzahl der ungepaarten d-Elektronen von 2 (t_{2g}^4) auf 1 (t_{2g}^5) ab. Damit steht das für die Größe von c beobachtete Verhalten im Einklang mit den bisherigen Erfahrungen.

Eine weitere Parallele zu der mit steigendem Ir-Gehalt abnehmenden Zahl an ungepaarten d-Elektronen besteht in

dem schwingungsspektroskopisch beobachteten, gleichzeitigen Rückgang der Konzentration an freien Elektronen. Jedoch kann in Verbindungen vom Typ $BaM_{0,333}M'_{0,667}O_3$ (M = Ni, Co; M' = Ru, Ir) auch ein gerade umgekehrtes Verhalten festgestellt werden: mit Ir als Edelmetallkomponente sind die IR-Spektren deutlich schlechter aufgelöst als mit Ru (s. Abb. 7 und Abb. 18, bzw. [11,46]).

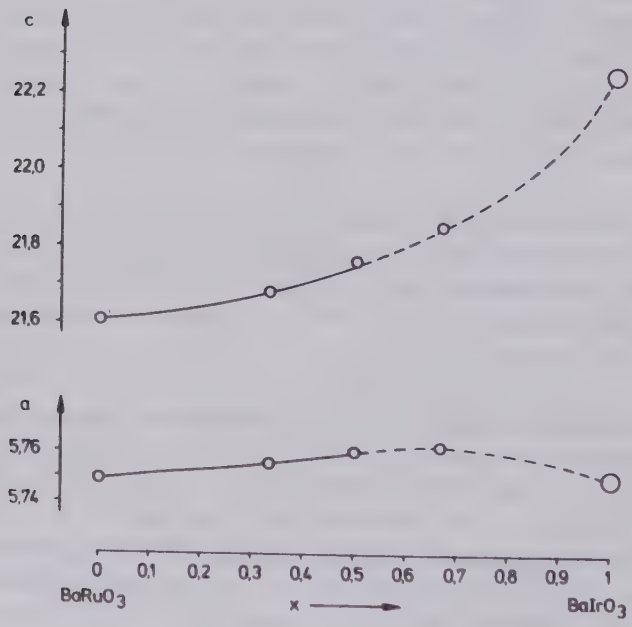


Abb. 27 : Zellparameter (in Å) im System $BaRu_{1-x}Ir_xO_3$ bei einer 9H-Indizierung in Abhängigkeit von x. Zählrohraufnahmen für x > 0,5 weisen neben 9R-Reflexen noch weitere Linien auf (s. Abb. 25).

10 Untersuchungen im System $BaRu_{1-x}Rh_xO_3$

Präparate der Zusammensetzung $BaRh_{1/3}Ru_{2/3}O_3$ und $BaRh_{1/2}Ru_{1/2}O_3$ wurden neben $BaRuO_3$ bereits in [6] als 9R-Stapelvarianten beschrieben. Weitere Ansätze im System $BaRu_{1-x}Rh_xO_3$ mit genügend kleiner Schrittweite in x sollten eine dort festgestellte Diskontinuität in den Gitterkonstanten genauer erfassen und Aufschlüsse über das strukturelle Verhalten bei höherem Rh-Gehalt geben.

10.1 Ansätze mit metallischem Rhodium

Ansätze für x = 0,1 - 0,9 (in Schritten von 0,1) aus $BaCO_3$, Rh und Ru wurden folgenden Glühbedingungen ausgesetzt: 3 Tage 650°, 1 Tag 800°, 2 und 3 Tage 900°, je 2 - 3 Tage 950°, 1000° und 1050°, 3 x 1 bis 2 Tage 1100°, 2 Tage 1150° und je 2 Tage 1200° und 1250°C (vgl. 14.2).

Für $x \leq 0,4$ lagen danach im Beugungsdiagramm die für eine 9R-Struktur typischen Linien (s. Abb. 4) mit gut sichtbarer $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung bei höheren Winkelmarken vor. Sie war im Rh-armen Bereich ($x \leq 0,2$) bereits bei Temperaturen ab 1000°C deutlich vorhanden, während die Zählrohraufnahmen der Rh-reichen Präparate bis 1100°C durch eine hohe Zahl nicht näher identifizierbarer Reflexe geprägt wurden. Gleichzeitig weisen beim Verreiben grobe Partikel auf unreagiertes Rh-Metall hin. Bereits ab 900°C fielen die Präparate ausnahmslos schwarzan.

Im Gebiet von x = 0,5 bis 0,8 sind bei 1250°C neben denen des 9R-Typs noch weitere, breite Linien im Beugungsdiagramm sichtbar. Die stärksten liegen bei 2θ = 26,15° und 30,7°. Mit steigendem Rh-Gehalt gewinnen sie gegenüber den 9R-Linien zunehmend an Intensität (bei x = 0,7 ungefähr gleichstark), bis für x = 0,9 schließlich keine Anzeichen

einer 9R-Phase mehr vorhanden sind. Alle stärkeren Reflexe ($x = 0,9$) lassen sich mit $a = 5,827(3)$ Å und $c = 4,614(5)$ Å (2H; $L = 2,31$) indizieren, daneben sind jedoch noch schwache, meist breite Linien bei $2\theta = 36,0^{\circ}$, $40,32^{\circ}$, $41,1^{\circ}$, $44,31^{\circ}$, $51,59^{\circ}$ und $58,1^{\circ}$ vorhanden. Ihre Lage ist temperaturabhängig. Indizierversuche mit $a\sqrt{3}$ und $2c$ schlugen fehl. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß es sich ähnlich wie bei den Pseudo-2H-Phasen von $BaCoO_{3-y}$ (Kap. 3) um Überstrukturreflexe handeln könnte. Die Interferenz bei $41,1^{\circ}$ ist sehr scharf (mit $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung) und weist auf das Vorhandensein von unumgesetztem metallischen Rh hin.

Versuche, die Grenze der 9R-Phase durch Anwendung hoher Temperaturen (bis $1350^{\circ}C$) zu verschieben, ließen das Präparat mit $x = 0,5$ bis auf eine geringe Intensitätsverschiebung zu Ungunsten der 9R-Phase unverändert, während bei $x = 0,8$ die 9R-Linien im Beugungsdiagramm nach 1-2 Tagen bei $1300^{\circ}C$ bis $1350^{\circ}C$ vollständig verschwanden.

Die Gitterkonstanten der homogenen 9R-Phasen bis $x = 0,4$ sowie die der inhomogenen 2H-Phasen sind in Tab. 32 angegeben. Im 9R-Gebiet führt ein zunehmender Rh-Gehalt zu einem leichten Anstieg im c-Wert. Im Pseudo-2H-Bereich (s.o.) ist wegen der starken Schwankungen in c kein klarer Gang erkennbar.

Tabelle 32 : Gitterkonstanten (in Å) im System $BaRu_{1-x}Rh_xO_3$

	Ansätze mit Rh-Metall				Ansätze mit Rh-Oxid			
	9R		Pseudo-2H [a)b)]		9R		2H [a)]	
x	a	c	a	c	a	c	a	c
0	5,748(3)	21,61(1) [c)]						
0,1	5,747(3)	21,62(1)						
0,2	5,746(3)	21,67(1)						
0,3	5,746(3)	21,66(1)						
0,4	5,757(3)	21,68(1)			5,744(3)	21,74(1)		
0,5	5,749(3)	21,69(1)	5,817(3)	4,66(1)	5,745(3)	21,74(1)		
0,6		nicht ausgewertet			5,748(3)	21,72(1)		
0,7		nicht ausgewertet			5,748(3)	21,71(1)	nicht ausgewertet	
0,8			5,824(3)	4,553(5)(1350°C)			5,806(3)	4,79(1)(900°C)
0,9			5,824(3) 5,827(3)	4,626(5)(1200°C) 4,614(5)(1300°C)			5,813(3) 5,804(3)	4,70(3)(1100°C) 4,76(1)(1100°C)
1								

a) Im Beugungsdiagramm sind weitere, meist breite Reflexe vorhanden (Lagen abhängig von x).

b) Eine scharfe, aufgespaltene Interferenz bei $2\theta = 41^\circ$ weist auf Anwesenheit von Rh-Metall hin.

c) vgl. 5.2.2

10.2 Ansätze mit Rhodiumoxid

Da vom Rhodiumoxid gegenüber dem Rhodiummetall eine erhöhte Reaktivität erwartet werden konnte, gelangten weitere Präparate mit x = 0,4 , 0,5 , 0,6 , 0,7 , 0,8 , 0,9 und 1 zum Ansatz. Folgende Glühbedingungen wurden gewählt: je 2 Tage 900° und 1000°, je 1 Tag 1100° und 1200°, 2x1 Tag und 2 Tage 1300°C und danach noch (außer für x = 0,4) 13 Tage 800°C. Im Anschluß daran lagen die Präparate mit x = 0,4 bis 0,6 röntgenographisch einheitlich (mit guter $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung) als 9R-Phasen vor. Die Gitterkonstanten zeigt Tab. 32.

Für x = 0,7 waren - ähnlich zum 1. Ansatz - neben den 9R-Reflexen noch 2H-Linien mittlerer Intensität vorhanden, während für x ≥ 0,8 alleine dieselben Pseudo-2H-Phasen (s.o., mit zusätzlicher Rh-Interferenz bei $2\theta = 41^\circ$) wie im ersten Ansatz zu beobachten waren. Die Linienvielfalt während der ersten Versuchsreihe trat hier nicht auf, dafür lagen bereits ab 1000°C breite Interferenzen der später identifizierten Phasen vor.

Im Lauf der Probenpräparation konnte bei den inhomogen gebliebenen Zusammensetzungen mit x ≥ 0,7 festgestellt werden, daß die Rh-Linie bei $2\theta = 41^\circ$ erst bei Temperaturen über 1100°C auftrat. In Tab. 32 sind deshalb die Gitterkonstanten bei 900°C (x = 0,8) und 1100°C (x = 0,9 und 1) angegeben. Die stets sichtbaren zusätzlichen schwachen Reflexe (ohne $2\theta = 41^\circ$) werden bei hohen Temperaturen etwas breiter und unterliegen in Abhängigkeit von x einer leichten, nicht näher untersuchten Lageverschiebung.

Im Gegensatz zu den Ansätzen mit Rh-Metall erstreckt sich hier das 9R-Phasengebiet weiter nach der Rh-reichen Seite, wobei die beobachteten Gitterkonstanten c deutlich höher liegen und darüberhinaus gerade den umgekehrten Gang aufzeigen (Abnahme bei steigendem Rh-Gehalt).

Die in Abb. 28 ohne Rücksicht auf Inhomogenitäten wiedergegebenen IR-Spektren lassen vermuten, daß aufgrund der mit steigendem Rh-Gehalt geringer werdenden Überlagerung durch eine kontinuierliche Absorption die Konzentration an freien Elektronen abnimmt (s. 4.3) und damit Änderungen in der Leitfähigkeit zu erwarten sind.

Oxydationsgradbestimmungen (HBr-Methode, s. 14.5.1) an den beiden Präparaten mit x = 0,4 ($\overline{Ox}$ = +3,97 (Ansatz mit Rh-Metall) bzw. +3,96 (Rh_2O_3)) und der Verbindung mit x = 0,6 (Rh_2O_3; $\overline{Ox}$ = +3,94) weisen auf ein höchstens sehr geringes (x = 0,6) Sauerstoffdefizit hin. Der für ein vollständig besetztes Anionengitter zu erwartende Wert liegt bei +4.

Die Untersuchungen wurden auf dem vorstehend beschriebenen Stand abgebrochen.

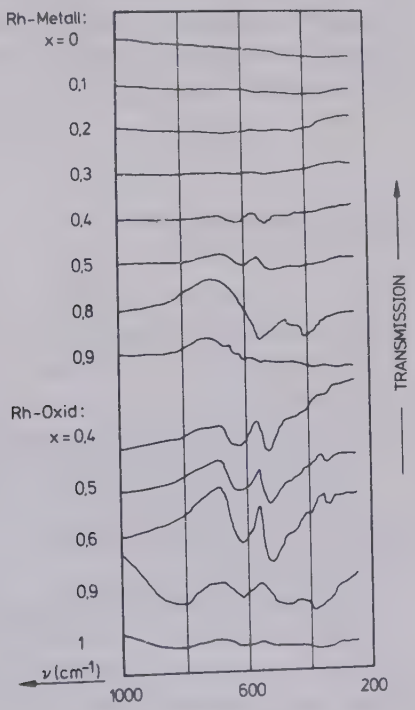


Abb. 28 : IR-Spektren der Reihe $BaRu_{1-x}Rh_xO_3$

11 Untersuchungen im System $BaO-RuO_2-M_2O_5$ (M = Nb, Ta)

11.1 Einleitung

Eine besondere Eigenschaft der ternären und quaternären Oxide mit Ruthenium ist ihre Neigung, Strukturen zu bilden, die durch untereinander abgetrennte kompakte Baugruppen mit Ru-Ionen gekennzeichnet sind. Beispiele hierfür sind Verbindungen vom Typ $Ba_3MRu_2O_9$ mit hexagonaler $BaTiO_3$-Struktur, die Ru_2O_9-Doppeloktaeder enthalten, oder 9R-$BaRuO_3$ mit Ru_3O_{12}-Blöcken aus drei flächenverknüpften Sauerstoffoktaedern. Bei derartigen Bauprinzipien ist unter anderem mit interessanten strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften zu rechnen.

Nachfolgend beschriebene Vorversuche dienten zu einer ersten Orientierung in den Systemen $BaO-RuO_2-M_2O_5$ (M = Nb, Ta). Als Ausgangsprodukte wurden $BaCO_3$, Ru-Pulver und M_2O_5 verwendet.

11.2 $Ba_4Ru_3MO_{12}$

Nach 2-5 Tagen bei 1300°C lagen homogene Verbindungen mit den nach [76] zu erwartenden Linien einer 12R-Struktur vor. Die Gitterkonstanten liegen bei a = 5,757(3) Å und c = 28,57(2) Å (M = Nb) und a = 5,760(3) Å und c = 28,60(2) Å (M = Ta). Deutliche Unterschiede bestehen in den IR-Spektren (s. Abb. 29): während für $Ba_4Ru_3NbO_{12}$ eine kontinuierliche Absorption bis etwa 200 cm^{-1} beobachtet wird, ist für B = Ta im Bereich von 550 cm^{-1} eine breite, unstrukturierte Bande zu sehen.
Beide Substanzen erwiesen sich zwar als unlöslich in HCl, konnten aber nach längerem Kochen in HBr unter Brom-entwicklung in Lösung gebracht werden. Unter der Annahme des Vorliegens von Nb^{5+} bzw. Ta^{5+} und der alleinigen Reduktion

von Ru ($\overline{Ox}$ = 3,67) entsprachen die Ergebnisse der Oxydationsgradbestimmung an beiden Präparaten den für ein vollständig besetztes Sauerstoffgitter zu erwartenden Werten.

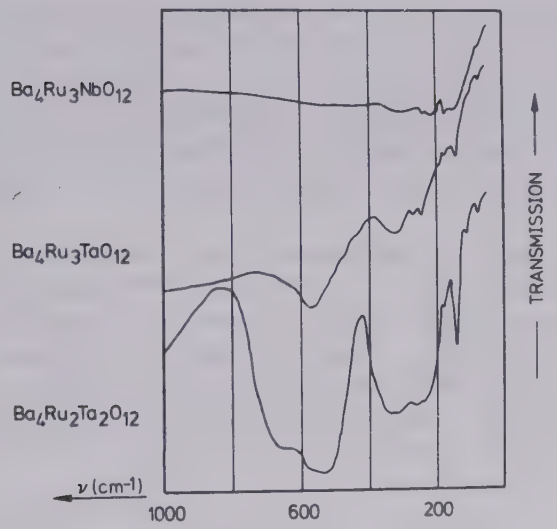


Abb. 29 : IR/FIR-Spektren

11.3 "$Ba_4Ru_2M_2O_{12}$" x)

Für M = Nb werden bei Darstellungstemperaturen um 1300°C Röntgenaufnahmen erhalten, die neben Linien einer 12L-Struktur (a = 5,769(5) Å; c = 28,6(1) Å; Reflexmuster ungefähr wie für 12R in Abb. 4) weitere starke, scharfe Reflexe bei 2θ = 28,8°, 42,7° und 53,6° zeigen. Beim Glühen über 1300°C treten Zersetzungsreaktionen ein.

---

x) Die Summenformel soll nur das eingewogene Kationenverhältnis symbolisieren.

Bis auf sehr schwache Linien bei 2θ = 28,9°, 48,4° und 53,6° können alle Interferenzen der Zählrohraufnahme für M = Ta, die nach Temperaturen bei 1300°C erhalten wurde, mit a = 5,775(3) Å und c = 18,92(2) Å indiziert werden. Die c-Abmessung läßt auf einen 8-Schichtentyp schließen (L = 2,365 Å).

Die Substanz erwies sich auch nach längerem Kochen als unlöslich in HBr. Eine dabei auftretende, rotbraune Verfärbung des Lösungsmittels unter geringer Br_2-Entwicklung könnte durch die leichte Inhomogenität bedingt sein. Bei einer wahrscheinlichen Ladungsverteilung mit dreiwertigem Ru und fünfwertigem Ta war eine Reduktion nicht zu erwarten.

Das für $Ba_4Ru_2Ta_2O_{12}$ aufgenommene IR/FIR-Spektrum (s. Abb. 29) zeigt neben einer den Ba-Translationen zuzuordnenden scharfen Absorption bei 140 cm^{-1} zwei breite, in sich nur wenig strukturierte Bandengruppen mit Schwerpunkten bei etwa 300 und 590 cm^{-1} (Absorptionsmaxima bei 250 und 320 cm^{-1} (mit Schulter bei 400 cm^{-1}) bzw. bei ~ 550 und 660 cm^{-1}).

11.4 "$Ba_5RuM_3\square O_{15}$" x)

Bei Temperaturen bis 1350°C konnte keines der Präparate für M = Nb, Ta homogen erhalten werden. Die Lagen und Intensitäen der meist scharfen Beugungsreflexe sind abhängig von der Glühtemperatur und von dem M-Ion. Für M = Nb scheinen vorübergehend neben anderen auch Linien einer 12R-Struktur, für M = Ta die eines 8H-Typs aufzutreten. Indizierversuche wurden nicht unternommen.

---

x) siehe Seite 157

11.5 "$Ba_6Nb_2Ru_3\square O_{17}\square$" und "$Ba_9Nb_4Ru_3\square_2O_{25}\square_2$" x)

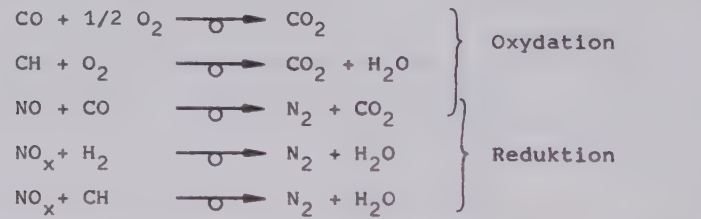
Präparate mit der angegebenen Stöchiometrie kristallisieren bei 1300°C - den typischen Linien im Reflexmuster nach zu schließen - in einem 12R-Typ, wobei jedoch noch zahlreiche schwache Reflexe hinzutreten. Für die zweite Zusammensetzung wurden die Gitterkonstanten a = 5,767(3) Å und c = 28,47(2) Å ermittelt. Die damit indizierten Reflexe erfüllen die Rhomboederbedingung -h+k+l = 3n. Zusätzliche deutliche Interferenzen liegen bei 2θ = 27,76° , 30,15° , 41,45° und 52,12°.

x) siehe Seite 157

12 Katalytische Abgasentgiftung

12.1 Allgemeines

Durch die hohe Belastung der Luft mit Schadstoffen, die zu etwa 40 % aus Abgasen stammen [77], sieht sich der Gesetzgeber veranlaßt, neben zahlreichen anderen Maßnahmen ab 1986 in der BRD Neuwagen nur noch mit eingebauten Abgaskatalysatoren zuzulassen. Die erwünschte Wirkung besteht in einer Konversion von CO (aus unvollständiger Verbrennung), CH (allgemein für Kohlenwasserstoffe) und NO_x (aus Reaktion von Luftstickstoff mit O_2 bei hohen Temperaturen) zu ungefährlichem CO_2, H_2O und N_2. Sie kann nach folgenden Reaktionen ablaufen:



In der Liste der Reduktionskatalysatoren treten vor allem Ru, Rh, Cu, Ni und zum Teil deren Oxide auf [78], wobei neben der Aktivität auch die Stabilität eine wichtige Rolle spielt. So erfüllt zwar Ru die Bedingung sehr gut, die Stickoxide nur bis zum N_2, nicht aber bis zum störenden NH_3 zu reduzieren, weist aber bei Gegenwart von O_2 eine hohe Flüchtigkeit als Oxid auf [79].

Als Oxydationskatalysatoren kommen neben den Edelmetallen einige der Übergangsmetall-Oxide und ihre ternären Verbindungen in Frage [78], da sie sowohl hohe Aktivität als auch ausreichende Stabilität, wie sie vor allem bei Übertemperatur notwendig ist, zeigen.

Technisch bieten sich zwei Möglichkeiten einer Kombination beider Katalysatortypen an [80]:

1. Im Zweibett-Verfahren sind Reduktions- und Oxydationskatalysatoren entsprechend Abb. 30 hintereinander angeordnet. Erst nach der katalytischen Reduktion der Stickoxide NO_x zu N_2 erfolgt durch den Oxydationskatalysator die Konversion von CO und CH.

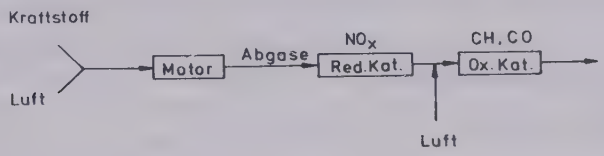


Abb. 30 : Zweibett-Verfahren zur Abgasentgiftung

2. Das Einbett-Verfahren benutzt einen bifunktionellen Katalysator. Durch den im Vergleich zum Zweibett-Verfahren geringeren Strömungswiderstand fällt die Zunahme des Treibstoffverbrauchs nicht so stark aus. Der Nachteil des in Abb. 31 schematisch dargestellten Verfahrens liegt darin, daß mittels eines in den Auspuff eingebauten O_2-Sensors und eine damit verbundene Regeleinheit in der Ansaugleitung ein definiertes Luft/Kraftstoffverhältnis genau einzuhalten ist. Die anfangs noch unbefriedigende Lebensdauer der Sensoren konnte in den letzten Jahren deutlich erhöht werden.

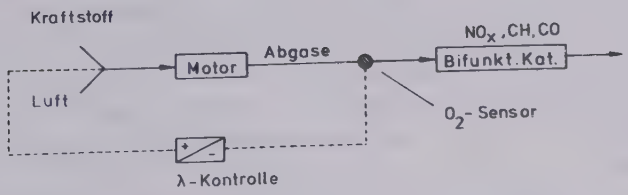


Abb. 31 : Einbett-Verfahren zur Abgasentgiftung

An die Katalysatoren werden zu ihrer Aktivität noch weitere hohe Anforderungen gestellt [81]:

- Wirksamkeit sowohl beim Start als auch während der Fahrt (Temperaturunterschiede bis ~ 800°C)
- Niedrige Anspringtemperatur (= Temperatur, bei der 50 %ige Konversion erreicht wird)
- Mechanische (Vibration) und thermische (Nachzündung) Belastbarkeit von Trägermaterial und Katalysator
- Möglichst geringe Rückwirkung auf Motorleistung und Kraftstoffverbrauch
- Hohe Lebensdauer und geringe Kosten

Die Aktivität wird besonders durch hohe thermische Beanspruchung bei Fehlern im Fahrverhalten beeinträchtigt. Schmieröl- und Kraftstoffadditive (z.B. Bleitetraethyl) wirken als Katalysatorgifte. Eine weitere Gefahr besteht in der chemischen Ausschleppung des Katalysatormaterials, wodurch nicht nur die Wirksamkeit herabgesetzt, sondern auch die Umwelt belastet wird.

12.2 Untersuchungen auf katalytische Aktivität

Durch Einbau der Edelmetalle in ein oxidisches Gitter kann die Stabilität der Edelmetallkatalysatoren erhöht werden. Dazu sind u.a. auch Perowskite geeignet [82,83]. Aufgrund der gleichzeitigen Anwesenheit von Übergangs- neben Edelmetall-Ionen in zum Teil gemischten Oxydationsstufen und der hohen thermischen Stabilität sind bei einer Reihe der in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen die Voraussetzungen für Tests auf deren katalytische Aktivität gegeben.

Zur Untersuchung gelangten die in Tab. 33 aufgeführten Präparate.

Zur Probenbereitung wurden die fein verriebenen Verbindungen in bis zu 10 Zyklen in H_2O aufgeschlämmt, auf Monolith-Träger [x)] aufgebracht, bei 110°C getrocknet und zum Abschluß bei 300°C im Simon-Müller-Ofen ausgeheizt. Rückstände, die nach dem Verdunsten des Aufschlämmwassers röntgenographisch untersucht wurden, zeigten neben den zusätzlich vorhandenen Reflexen von abgesplittertem Trägermaterial keine Veränderungen gegenüber der Ausgangssubstanz. Da zur Darstellung aller Perowskite hohe Temperaturen angewendet wurden, ist ihre aktive Oberfläche klein (erfahrungsgemäß $< 0{,}3\ m^2/g$ BET-Oberfläche), so daß die Werte allein untereinander vergleichbar sind.

Die Aktivitätsbestimmungen wurden freundlicherweise von der Daimler-Benz A.G., Stuttgart-Untertürkheim, durchgeführt. Die Resultate stehen in Tab. 33.

In Übereinstimmung mit früheren Meßreihen [9] geht aus der Zusammenstellung in Tab. 33 hervor, daß Verbindungen mit Ruthenium als alleiniger Edelmetallkomponente die kleinste Aktivität aufweisen. In keinem Fall überschreitet der Konversionsgrad bei 400°C die 50 %-Grenze; im Vergleich zur CH-Oxydation und NO_x-Reduktion wird die CO-Oxydation stets am besten katalysiert.

Der schrittweise Ersatz von Ruthenium durch Rhodium führt zu einer Aktivitätssteigerung bezüglich Oxydation und Reduktion. Ein analoges Verhalten liegt beim Einbau von Ir in $BaRuO_3$ vor.

---

x) in dankenswerter Weise von der Fa. Corning Glass kostenlos zur Verfügung gestellt (Material 9475)

Tabelle 33 : Katalytische Aktivität einiger edelmetallhaltiger Sauerstoffperowskite. Konversionsgrad bei 400°C für die CO- und CH-Oxydation sowie NO_x-Reduktion. Die Temperatur, bei der 50 %ige Konversion erreicht wird, ist in Klammern angegeben.

Verbindung	Struktur	Konversion CO	CH	NO_x
$BaRuO_3$		10%	-	-
$Ba_3RhRu_2O_9$ [6]		70% (380)	40%	40%
Ba_2RhRuO_6 [6]	9R	80% (336)	80% (355)	50%
$BaRu_{2/3}Ir_{1/3}O_3$		40%	30%	25%
$BaRu_{1/2}Ir_{1/2}O_3$		75% (381)	50% (393)	45%
$BaRu_{1/3}Ir_{2/3}O_3$		85% (371)	70% (382)	60% (384)
TT-$BaIrO_3$	2H	90% (356)	90% (361)	70% (362)
HT(2)-$BaIrO_3$	"9L"	90% (351)	90% (359)	70% (359)
$BaCo_{0,5}Ir_{0,5}O_3$	12R	80% (349)	40% (365)	60% (365)
$BaFe_{0,5}Ir_{0,5}O_{3-y}$ x)	6H	40%	20%	40%
$BaCo_{0,8}Ir_{0,2}O_{2,8}$	5H	30% (434)	10% (457)	-
$BaCo_{0,8}Ru_{0,2}O_{2,7}$	5H	30% (419)	-	-
$BaFe_{0,1}Ru_{0,9}O_3$ [36]	4H	10%	-	-
$BaFe_{0,25}Ru_{0,75}O_3$ [36]	6H	-	-	-
$BaFe_{0,333}Ru_{0,667}O_3$ [36]	(hex.$BaTiO_3$)	30% (410)	10%	10%
$BaFe_{0,5}Ru_{0,5}O_3$ [36]		-	-	-

x) A. Ehmann, unveröffentlichte Versuche

Unabhängig von ihrer Modifikation wird für die reinen Ir-Verbindungen eine sehr hohe katalytische Aktivität beobachtet. Der schrittweise Ersatz von Ir durch Co oder Fe wirkt sich vor allem auf die CH-Oxydation nachteilig aus. Bei weiterem Einbau von Co geht jegliche Aktivität stark zurück und unterscheidet sich kaum noch von der der entsprechenden Ru-Verbindung ($BaCo_{0,8}Ir_{0,2}O_{3-y}$).

Eine Abhängigkeit von der Kristallstruktur ist nicht feststellbar.

13 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen bei Temperaturen bis 500°C

Das schwingungsspektroskopische Verhalten bei Temperaturen bis 500°C wurde unter Verwendung der in 14.7.3 beschriebenen Probenhalterung registriert. Die Besprechung beschränkt sich auf wenige, jedoch repräsentative Verbindungen.

Abb. 32a zeigt die IR-Spektren von $BaRuO_3$ (s. 5.2.2), Ru-Metallpulver (vgl. 14.1) und $BaRu_{0,2}Co_{0,8}O_{2,69}$ (s. 5.2.3), Abb. 32b die Diagramme für $Ba_3CdRu_2O_9$ und Ba_2SmRuO_6 bei jeweils unterschiedlichen Temperaturen. Die beiden letztgenannten Verbindungen wurden bereits unter [84,85] beschrieben und als Vertreter einer 1:2-geordneten hexagonalen $BaTiO_3$-($Ba_3CdRu_2O_9$) bzw. einer kubischen Perowskit-Struktur mit hoher IR-Bandenintensität bei guter Auflösung ausgewählt. Die Temperaturen der Proben bei der Messung (in °C; vgl. dazu auch 14.7.3) sind im Schaubild (Abb. 32) mitangegeben.

Die 9R-Stapelvariante $BaRuO_3$ besitzt eine gute Leitfähigkeit. Die hohe Zahl delokalisierter Elektronen ist im IR-Spektrum an einer kontinuierlichen Absorption zu erkennen (s. Abb. 32a; vgl. 5.3). Mit steigender Temperatur wird das Spektrum auf der energiearmen Seite zunehmend stärker angehoben, eine Strukturierung ist jedoch kaum vorhanden (Schulter bei 570 und 370 cm^{-1} (500°C)). Im gestrichelt gezeichneten Bereich (500°C) ist die Transmission negativ, was auf eine thermisch angeregte Eigenstrahlung der schwarzen Proben hinweist.

Die Spektren für Ru-Metall zeigen eine große Ähnlichkeit zu den $BaRuO_3$-Aufnahmen. Die Null-Linie der IR-Transmission wird bei 350 cm^{-1} (500°C) bzw. 250 cm^{-1} (400°C) erreicht. Unabhängig von der Probenkonzentration in der KBr-Tablette und sonstigen Eigenschaften der Verbindungen konnte für alle aufgezeichneten Spektren stets dieselbe Grenze zur Eigenemission gefunden werden. Analog zu $BaRuO_3$ und Ru-Metall

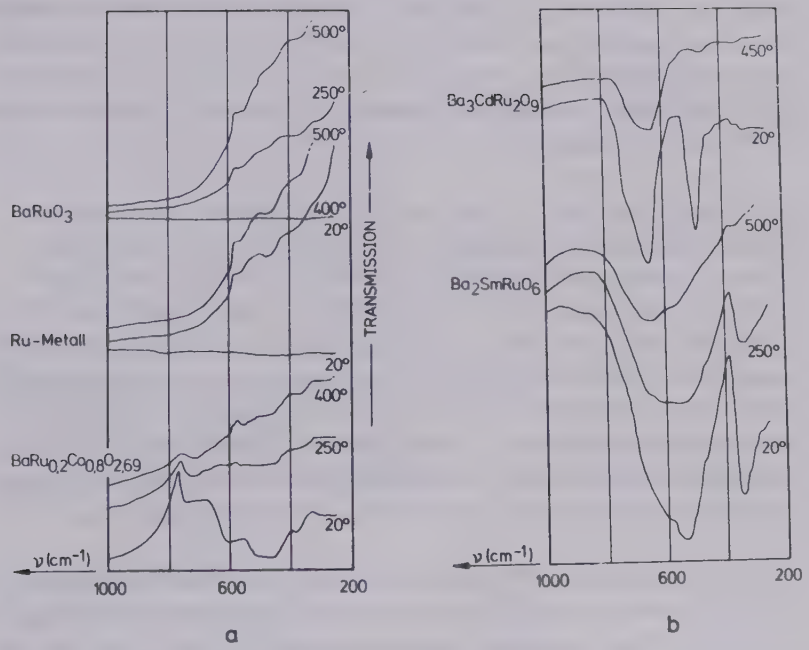


Abb. 32 : IR-Spektren einiger ausgewählter Verbindungen, bei verschiedenen Temperaturen (in °C) aufgenommen

verhalten sich alle die nach dieser Methode untersuchten Verbindungen, die ebenfalls im IR bei Raumtemperatur eine starke Überlagerung durch eine kontinuierliche Absorption erkennen lassen; schwache Einzelbanden treten auch bei höherer Temperatur nicht besser aufgelöst auf. Wie die Diagramme für $BaRu_{0,2}Co_{0,8}O_{2,69}$ zeigen, geht selbst eine bei 20°C gut sichtbare Aufspaltung deutlich zurück.

Nach den Aufnahmen für $Ba_3CdRu_2O_9$ zu schließen (Abb. 32b), bestehen abhängig von der Wellenzahl starke Unterschiede in der Veränderung der Bandenintensität. Während die energiereiche Absorption ($\sim$ 660 cm^{-1}) auch bei 450°C noch gut sichtbar ist, läßt sich eine ursprünglich bei 490°C vorhandene im Hochtemperaturspektrum nicht mehr erkennen.

Sehr deutlich zeigt sich bei Ba_2SmRuO_6 eine Verlagerung des Bandenschwerpunkts im Bereich um 600 cm^{-1}. Mit steigender Temperatur wandert er innerhalb einer Gruppe von Valenzschwingungen (ν_3) bei gleichzeitigem Intensitätsverlust von etwa 580 cm^{-1} (20°C) nach 640 cm^{-1} (500°C). Eine mögliche Erklärung dafür besteht darin, daß die energiearme Flanke mit zunehmender Temperatur stärker geschwächt wird als die energiereiche. Eine Linie im ν_4-Bereich (Deformationsschwingungen, bei $\sim$ 350 cm^{-1}) verschwindet unter zwischenzeitlicher Verbreiterung praktisch völlig.

Alle untersuchten Präparate sind mit Ausnahme des grauen Ru-Pulvers schwarz und bei Temperaturen weit über 500°C hergestellt. Zur Kontrolle, ob Reaktionen mit KBr stattgefunden hatten, wurden die IR-Spektren für wieder abgekühlte Probentabletten mit $BaRuO_3$, Ru und $BaRu_{0,2}Co_{0,8}O_{2,69}$ registriert. Es ergaben sich keine Unterschiede zum ursprünglichen, ebenfalls bei Zimmertemperatur aufgenommenen Spektrum.

14 Experimentelle Angaben

14.1 Ausgangsprodukte

Zur Verwendung kamen folgende Verbindungen und Elemente:

$BaCO_3$, zur Analyse (Merck);

Co, 99 % (Schuchardt),

Co, 99,85 % (Gesellschaft für Elektrometallurgie)[x];

Co_2O_3, zur Analyse (Riedel de Haën);

Ir, 99,95 - 99,98 % (Heraeus);

Mn, 99,9 % (Koch Light Laboratories);

Nb_2O_5, 99,9 % (Fluka);

$NiCO_3$, rein (Riedel de Haën);

Os, 99,9 % (Heraeus);

Pd, 99,97 % (Heraeus);

Pt, 99,9 % (Heraeus);

Rh, 99,95 % (Heraeus);

Rh_2O_3, Rh-Gehalt 80,16 % (Heraeus);

Ru, 99,97 % (Heraeus);

$SrCO_3$, Selectipur (Merck);

Ta_2O_5, 99,9 % (Fluka).

---

x) bei Ansätzen der Reihe $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-y}$ eingesetzt

14.2 Durchführung der Festkörperreaktionen

Zur Darstellung der Verbindungen wurde das in einer Achatreibschale innig verriebene stöchiometrische Gemisch aus den Ausgangsverbindungen an der Luft während mehrerer Heizperioden geglüht, dazwischen erneut fein verrieben und der Fortgang der Reaktion röntgenographisch verfolgt. Sofern nicht anders angegeben, erfolgte die Ofenentnahme bei der Maximaltemperatur mit nachfolgendem Stehenlassen an der Luft.

Die Festkörperreaktionen wurden in zu den Röhrenöfen passenden Korundschiffchen aus Degussit AL 23 und AL 24 durchgeführt. Bei Co-reichen Ansätzen fanden solche Schiffe Verwendung, deren Oberflächen bei früheren Reaktionen in tiefblaues $CoAl_2O_4$ (Thenards Blau) übergegangen waren.

Die für die Reaktionen notwendigen Temperaturen wurden in Heraeus-Rohröfen vom Typ ROK/A 4/60 (bis 1000°C) und ROK/F 4/60 (bis 1300°C) mit Kanthalheizelementen und passenden Korund-Schutzrohren erzeugt. Für Temperaturen bis 1500°C kamen Dilatometeröfen (Netzsch) zur Verwendung, die gesinterte SiC-Rohre als Heizelemente enthalten. Die Temperaturmessung erfolgte durchweg mit Pt-RhPt-Thermoelementen.

14.3 Röntgenographische Untersuchungen

14.3.1 Grundlagen

Beugungsuntersuchungen liefern eine Anzahl von Interferenzen, deren Beugungswinkel θ durch die Wellenlänge λ der verwendeten Röntgenstrahlung, durch die Art des Material sowie durch die Geometrie der Aufnahme bestimmt sind. Die gemessenen Beugungswinkel erlauben die Berechnung der Netzebenenabstände d_{hkl} und über eine dazu passende Indizierung Aussagen über die Größe und Symmetrie der Elementarzelle.

Die röntgenographischen Untersuchungen dienten zunächst der Verfolgung des Reaktionsablaufs und ermöglichten eine Prüfung der entstandenen Präparate auf Reinheit oder zusätzlich gebildete Nebenprodukte. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Zählrohrgoniometer-Methode bietet neben einer raschen Arbeitsmöglichkeit - am Anfang der Probenpräparation reicht es in der Regel aus, nur die Linien innerhalb eines charakteristischen Winkelbereichs zu registrieren - den weiteren Vorteil der direkten Bestimmung der Interferenzintensitäten. Letztere sind von der Art und der Anordnung der Atome innerhalb des Kristalls abhängig und können so unter günstigen Umständen zur Aufklärung der Feinstruktur verwendet werden. Zusätzlich ermöglicht das Aussehen der einzelnen Reflexkonturen Rückschlüsse auf Teilchengröße und Kristallisationsgrad des Probenmaterials. Schließlich können durch eine quantitative Auswertung der Beugungswinkel die Gitterkonstanten bestimmt werden.

14.3.2 Aufnahmetechnik

Zur Aufzeichnung der Röntgendiagramme dienten Zählrohrgoniometer 1120 und 1130 der Firma Philips (Abbildung in [86]). Als Detektor kam das Proportionalzählrohr PW 1965, angeschlossen an einen Ratemeter PW 6410 zum Einsatz. Die notwendige intensitätskonstante Emission von Ni-gefilterter $Cu_{K\alpha}$-Strahlung wurde mit Hilfe einer hochstabilisierten Gleichspannung von 40 kV bei 30 mA erzeugt.

Für Routine- und Übersichtsmessungen betrug die Registriergeschwindigkeit $0,5^{\circ}$/min bei einem Papiervorschub von 5 mm/min, zur Bestimmung von Gitterkonstanten $0,125^{\circ}$/min (Papiervorschub 2,5 mm/min).
Für die Blenden wurden folgende Werte gewählt: Apertur 1°, Zählrohrblende 0,1 und Streublende 1°.

Die Ausmessung der Interferenzlagen erfolgte über mitgezeichnete Winkelmarken (Schrittweite $0,5^{\circ}$), die mit Hilfe des 220-Reflexes von Gold ($2\theta = 64,58^{\circ}$ für $Cu_{K\alpha_1}$) - wenn notwendig - eine entsprechende Korrektur erfuhren.

Als Wellenlänge der $Cu_{K\alpha}$-Strahlung wurde $\bar{\lambda} = 1,5418$ Å eingesetzt [87].

Sobald bei höheren Beugungswinkeln eine $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung erkennbar war, geschah die Auswertung mit $\lambda_{\alpha_1} = 1,5405$ Å und $\lambda_{\alpha_2} = 1,5443$ Å [87].

Die Gitterkonstanten wurden so weit verfeinert, daß die damit berechneten $\sin^2\theta$-Werte mit den bei höheren Beugungswinkeln gefundenen optimal übereinstimmten.

Zur Sammlung von Intensitätsdaten diente anstelle des sonst verwendeten Objektträgers (Aufkleben mit Haftlack Uhu®-Essigester 1:3) ein Kunststoffplättchen, in dessen napfförmige Vertiefung die Substanz in feinpulvriger Form eingebracht und an der Oberfläche glattgestrichen wurde.
Durch die damit erzielte Schichtdicke war eine Intensitätsschädigung, wie sie sonst bei kleinen Winkeln auftreten kann,

nicht zu befürchten.

14.4 Intensitätsberechnungen

Die einzelnen Interferenzen (registriert bei $1/8^{o}$/min Goniometergeschwindigkeit und 5 mm/min Papiervorschub) wurden auf Transparentpapier (90 g/m^2) aufgezeichnet, ausgeschnitten, ihre Masse durch Wägung bestimmt ($I_{gef.}$) und ihre Summe auf die der berechneten Intensitäten I_c (calculated) innerhalb des angegebenen Winkelbereichs normiert (I_o (observed)),

$$I_o = I_{gef.} \cdot \frac{\Sigma I_c}{\Sigma I_{gef.}}$$

Für die Berechnung fand das Programm Lazy Pulverix von YVON, JEITSCHKO und PARTHÉ [88,89] Verwendung, das, dem Telefunken-Rechner TR 440 im Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen angepaßt, in der dortigen Programmbibliothek vorhanden ist.

Der Zuverlässigkeitsfaktor R' wurde berechnet nach:

$$R' = \frac{\Sigma_{hkl} |I_c - I_o|}{\Sigma_{hkl} I_c}$$

mit I_c als berechneter und I_o als beobachteter Reflexintensität. Bei umfangreichen Datensätzen diente dazu ein entsprechend eingerichtetes, selbsterstelltes Hilfsprogramm (FORTRAN).

14.5 Analysen

14.5.1 Bestimmung des Oxydationsgrads

Zur Bestimmung des Oxydationsgrads nach einem modifizierten Destillationsverfahren von R. BUNSEN (1853, [90])wurden etwa 150 - 200 mg der auf 0,3 mg genau eingewogenen Substanz in einer geschlossenen Apparatur (s. Abb. 33) unter strömendem CO_2-Gas mit 20 - 40 ml 48 %iger HBr bzw. 25 %iger HCl gelöst, das bei der Reduktion entstehende Br_2 bzw. Cl_2 in eine eisgekühlte, überschüssige KI-Lösung (ca. 5 %ig) überdestilliert und das gebildete I_2 mit einer 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung gegen Stärke (erst kurz vor Schluß zugeben!) titriert.

Bei Verwendung von HCl liegt Ruthenium anschließend vierwertig, beim Auflösen in HBr ebenso wie Iridium und Rhodium dreiwertig als Halogeno-Komplex vor. Mn, Co und Ni werden in beiden Fällen zur zweiwertigen Stufe reduziert. Nach eigenen Beobachtungen verläuft die Reduktion von Ir-haltigen Präparaten mit HCl aufgrund der unterschiedlichen Redoxpotentiale ($Cl^-/\frac{1}{2}Cl_2$ + e: 1,358 V; $Br^-/\frac{1}{2}Br_2$ + e: 1,065 V [91]) unvollständig.
Bromwasserstoffsäure kann im Bedarfsfall durch Destillation bei entsprechend großem Vorlauf bromfrei erhalten werden.

Aus dem Verbrauch von Thiosulfat berechnet sich der Oxydationsgrad Ox nach:

$$Ox = \frac{n \cdot f \cdot V \cdot FG}{z \cdot E} (R_v - R_n) + R_n$$

n = Normalität, f = Faktor und V = Verbrauch von $Na_2S_2O_3$-Lösung (in ml)
FG = Formelgewicht der Verbindung (in g) •)
z = Anzahl der bei der Reduktion aufgenommenen Elektronen pro Formeleinheit •)
E = Einwaage (in mg)
R_v = (durchschnittliche) Oxydationsstufe der Metalle vor der Reduktion •)

R_n = (durchschnittliche) Oxydationsstufe der Metalle nach der Reduktion (ihrem Redoxpotential entsprechend)

Die mit *) bezeichneten Faktoren wurden unter der Annahme eines vollständig besetzten Sauerstoffgitters berechnet.

Für Verbindungen, die mehrere, unter den angegebenen Bedingungen reduzierbare Atome enthalten, kann nur der durchschnittliche Oxydationsgrad $\overline{Ox}$ berechnet werden.

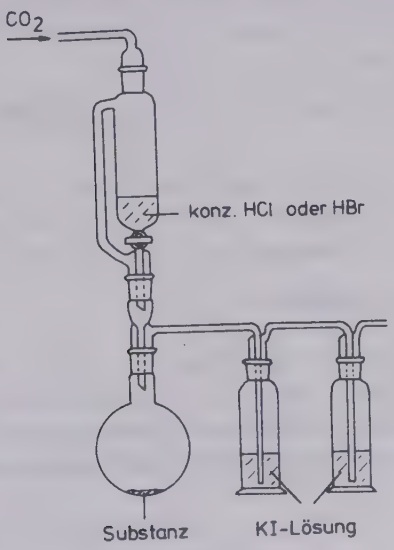


Abb. 33 : Apparatur zur Bestimmung des Oxydationsgrades

14.5.2 Bariumbestimmung

Im Anschluß an die Oxydationsgradbestimmung wurde die Lösung (150 - 200 mg Substanz in 20 - 40 ml konzentrierter HCl oder HBr) mit destilliertem Wasser auf etwa 100 ml verdünnt und bis zum Sieden erhitzt.
Die Fällung des Bariums erfolgte unter Rühren durch tropfenweise Zugabe von 5 - 7 ml 2n Schwefelsäure.

Der über Nacht stehengelassene Niederschlag wurde in einem bis zur Gewichtskonstanz vorgeglühten Porzellanfiltertiegel A1 aufgenommen, mit wenig Wasser gewaschen, mindestens 15 Minuten bei 800°C im Simon-Müller-Ofen geglüht und nach dem Abkühlen ausgewogen.

Stöchiometrischer Faktor: $Ba/BaSO_4 = 0{,}58843$

14.6 Dichtebestimmung

Die Dichte wurde pyknometrisch bei 22,2°C bestimmt. Als Benetzungsflüssigkeit diente durch Destillation gereinigtes n-Octan. Die Temperatureinstellung erfolgte in einem Thermostaten. Die Dichte $\varrho_{gef.}$ berechnet sich nach folgender Formel:

$$\varrho_{gef.} = \frac{m_{Subst}}{V_{ges} - \frac{m_{ges} - m_{Subst}}{\varrho_{Oc}}} \quad g/cm^3$$

Dabei sind:

m_{Subst} = eingewogene Substanzmenge in g

m_{ges} = Gewicht von Substanz und Octan in g

V_{ges} = Volumen von Substanz und Octan in g

ϱ_{Oc} = Dichte von Octan

Zur Berechnung der röntgenographischen Dichte $\varrho_{ber.}$ diente nachstehende Gleichung:

$$\varrho_{ber.} = \frac{N \cdot FG}{V \cdot N_L}$$

FG = Formelgewicht
N = Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
V = Volumen der Elementarzelle
N_L = 6,022045 x 10^{23} (Loschmidt'sche Zahl [92])

Die Zellvolumina wurden über die Gleichungen

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 \cdot c \qquad \text{(hexagonale Zelle)}$$

aus den Gitterkonstanten berechnet.

In hexagonalen Perowskitstapelvarianten ist der für die Anzahl der Formeleinheiten (ABO_3) eingesetzte Wert N mit der Zahl der AO_3-Schichten pro hexagonaler Elementarzelle identisch.

14.7 Schwingungsspektroskopische Messungen

14.7.1 IR-spektroskopische Messungen

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte nach der KBr-Methode mit dem Beckman Spektrographen IR 20A im Wellenzahlenbereich von 4000 bis 250 cm^{-1} (Registriergeschwindigkeit 1200 cm^{-1}/min). Eine Aufzeichnung des besonders interessanten Teils des Spektrums unter 1000 cm^{-1} fand mit der kleineren Registriergeschwindigkeit von 120 cm^{-1}/min statt. Zur Bereitung der KBr-Tabletten wurden ca. 5 - 10 mg der zu untersuchenden Substanz mit 200 - 300 mg KBr verrieben und unter einem Druck von 8 - 10 Tonnen zu einer Tablette gepreßt.

Bei einigen Proben konnte die Auflösung des Spektrums durch längeres Reiben der KBr-Mischung noch verbessert werden. Wenn nicht anders berichtet, war die Darstellungsmethode eines Präparats ohne Einfluß auf die IR-Spektren.

14.7.2 FIR-spektroskopische Messungen

Die FIR-Spektren wurden mit dem IR-Fourier-Spektrometer IFS 114c der Firma Bruker im Bereich von 650 - 100 bzw. 50 cm^{-1} aufgenommen (Polyethylen-Presslinge).

Für die Abbildungen fand im Gebiet von 400 - 250 cm^{-1} eine Angleichung an die IR-Intensitäten statt.

14.7.3 Konstruktion einer heizbaren IR-Probenhalterung

Käufliche heizbare Probenhalterungen erwiesen sich nicht nur als kostspielig, sondern auch als wenig geeignet, so daß für die Untersuchungen zum IR-Absorptionsverhalten der Perowskite bei höheren Temperaturen (Kap. 13) die in Abb. 34 dargestellte Anordnung verwendet wurde. Die Stromzufuhr und gleichzeitige Fixierung der Halterung geschah mit Hilfe von in ein Stativ eingespannten Krokodilklemmen.

Bei Testaufnahmen wurden vom Spektrographen (Referenzstrahlbetrieb) im gesamten Temperaturbereich bis 500°C keine Eigenemissionen der Halterung registriert. Ebenso neutral verhielt sich eine beheizte KBr-Tablette gegenüber einer ungeheizten im Referenzstrahl.

Die Temperatursteuerung erfolgte über den mittels eines Stelltransformators geregelten Heizstroms I. Dazu

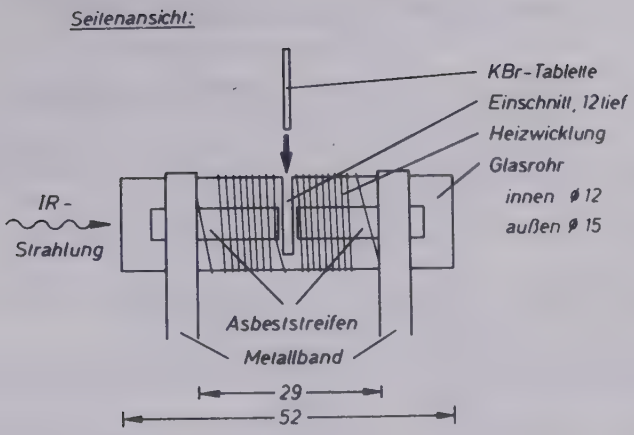


Abb. 34 : Heizbare Probenhalterung für IR-Spektroskopie (Maße in mm)

wurde einmalig ein I-T-Diagramm durch gleichzeitige Messung von Heizstrom und der Temperatur an der Probe (Abstand des Lötpunktes eines Pt/RhPt-Thermoelements zur Mitte einer beheizten Tablette ca. 0,2 mm) erstellt.
Das mit Hilfe eines Schreibers registrierte Temperatur-Zeit-Diagramm zeigte für T = 500°C, beginnend bei Zimmertemperatur, eine Aufheizzeit von ca. 8 Minuten mit anschließend konstant bleibender Temperatur an (zum Vergleich : 500°C wurden mit 1000 mA bei 64 V Wechselspannung erreicht).
Durch die bei jeder Messung vorgenommene Kontrolle der Leistungsaufnahme konnten unerwünschte Veränderungen an der Heizwicklung ausgeschlossen werden.
Die Temperaturbelastung des Spktrographen nach Einbau der Halterung in den Strahlengang erwies sich als unkritisch.
Aufgrund der kleinen Serie von Messungen wurde auf zusätzliche konstruktive Verbesserungen verzichtet.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

[1] D.C. DONOHUE, L. KATZ u. R. WARD, Inorg.Chem. 5, 339 (1966)

[2] J. DARRIET, M. DRILLON, G. VILLENEUVE u. P. HAGENMULLER, J.Solid State Chem. 19, 213 (1976)

[3] R.C. BYRNE u. C.W. MOELLER, J.Solid State Chem. 2, 228 (1970)

[4] I. THUMM, U. TREIBER u. S. KEMMLER-SACK, J.Solid State Chem. 35, 156 (1980)

[5] E. DÜRRSCHMIDT u. S. KEMMLER-SACK, Z.anorg.allg.Chem. 470, 109 (1980)

[6] H.-U. SCHALLER u. S. KEMMLER-SACK, Z.anorg.allg.Chem. 473, 178 (1981)

[7] I. THUMM, U. TREIBER u. S. KEMMLER-SACK, Z.anorg.allg. Chem. 477, 161 (1981)

[8] S. KEMMLER-SACK, A. EHMANN u. M. HERRMANN, Z.anorg.allg. Chem. 479, 171 (1981)

[9] U. TREIBER, S. KEMMLER-SACK, A. EHMANN, H.-U. SCHALLER, E. DÜRRSCHMIDT, I. THUMM u. H. BADER, Z.anorg.allg.Chem. 481, 143 (1981)

[10] B. MÖSSNER, S. KEMMLER-SACK u. A. EHMANN, Z.anorg.allg. Chem. 487, 178 (1982)

[11] U. TREIBER, S. KEMMLER-SACK u. A. EHMANN, Z.anorg.allg. Chem. 487, 189 (1982)

[12] L. KATZ u. R. WARD, Inorg.Chem. 3, 205 (1964)

[13] P.C. DONOHUE, L. KATZ u. R. WARD, Inorg.Chem. 4, 306 (1965)

[14] A.F. WELLS, Structural Inorganic Chemistry, Third Edition, p. 112, Clarendon Press, Oxford 1975

[15] J.B. GOODENOUGH u. J.M. LONGO, Landolt-Börnstein, Neue Serie, Gruppe III, Band 4a, Springer-Verlag, Berlin, 1970

[16] G.S. ZHDANOV, Compt.rend.acad.sci.URSS 48, 39 (1945)

[17] J.S. KASPER u. K. LONSDALE, International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. II, p. 347, The Kynoch Press, Birmingham 1972

[18] H. TAGUCHI, Y. TAKEDA, F. KANAMARU, M. SHIMADA u. M. KOIZUMI, Acta Cryst. B33, 1298 (1977)

[19] M. SHIMADA, Y. TAKEDA, H. TAGUCHI, F. KANAMARU u. M. KOIZUMI, J.Cryst.Growth 29, 75 (1975)

[20] B.E. GUSHEE, L. KATZ u. R. WARD, J.Amer.Chem.Soc. 79, 5601 (1957)

[21] T. NEGAS u. R.S. ROTH, NBS Special Publication 364, Solid State Chem., Proceedings of the 5th Material Research Symposium, 233 (1972)

[22] M. ZANNE, A. COURTOIS u. C. GLEITZER, Bull.Soc.chim.Fr. 12, 4470 (1972)

[23] A.J. JACOBSON u. J.L. HUTCHISON, J.Solid State Chem. 35, 334 (1980)

[24] M. ARJOMAND u. D.J. MACHIN, J.Less-Common Met. 61, 133 (1978)

[25] A.J. JACOBSON u. J.L. HUTCHISON, J.Chem.Soc. Chem.Comm., 116 (1976)

[26] J.J. LANDER, J.Amer.Chem.Soc. 73, 2450 und 2452 (1951)

[27] J.J. LANDER, Acta Cryst. 4, 148 (1951)

[28] M. ARJOMAND u. D.J. MACHIN, J.Chem.Soc.Dalton Trans., 1055 (1975)

[29] H. KRISCHNER, K. TORKAR u. B.O. KOLBESEN, J.Solid State Chem. 3, 349 (1971)

[30] Y. TAKEDA, F. KANAMARU, M. SHIMADA u. M. KOIZUMI, Acta Cryst. B32, 2464 (1976)

[31] R.J. MARCISAK u. L. KATZ, J.Solid State Chem. 24, 295 (1978)

[32] J. GOPALAKRISHNAN, G. COLSMANN u. B. REUTER, Z.anorg. allg.Chem. 424, 155 (1976)

[33] L. SCHÜTTE, G. COLSMANN u. B. REUTER, J.Solid State Chem. 27, 227 (1979)

[34] V.B. LAZAREV u. I.S. SHAPLYGIN, Russ.J.Inorg.Chem. 23 163 (1978)

[35] I.S. SHAPLYGIN u. V.B. LAZAREV, Russ.J.Inorg.Chem. 25, 1769 (1980)

[36] S. KEMMLER-SACK u. A. EHMANN, J.Solid State Chem. 44, 366 (1982)

[37] D.H. ADAMS u. D.C. NEWTON, "Tables for Factor Group and Point Group Analysis", Beckman RIIC Ltd., Croydon (1970)

[38] A. FADINI, I. JOOSS, S. KEMMLER-SACK, G. RAUSER, H.-J. ROTHER, E. SCHILLINGER, H.-J. SCHITTENHELM u. U. TREIBER, Z.anorg. allg.Chem. 439, 35 (1978)

[39] H.-U. SCHALLER u. S. KEMMLER-SACK, Naturwiss. 70, 143 (1983)

[40] H.-U. SCHALLER u. S. KEMMLER-SACK, J.Less-Common Met. 96, 11 (1984)

[41] F. RODI u. D. BABEL, Z.anorg.allg.Chem. 336, 17 (1965)

[42] P.L. GAI, A.J. JACOBSON u. C.N.R. RAO, Inorg.Chem. 15, 480 (1976)

[43] J.M. LONGO u. J.A. KAFALAS, Mat.Res.Bull. 3, 687 (1968)

[44] W.D. KOMER u. D.J. MACHIN, J.Less-Common Met. 61, 91 (1978)

[45] B.L. CHAMBERLAND u. S. SILVERMAN, J.Less-Common Met. 65, P41 (1979)

[46] U. TREIBER, Dissertation, Tübingen 1981

[47] A. HARDY, Acta Cryst. 15, 179 (1962)

[48] T. NEGAS u. R.S. ROTH, J.Solid State Chem. 3, 323 (1971)

[49] M. ZANNE u. C. GLEITZER, Bull.Soc.chim.Fr., 1567 (1971)

[50] P. KÖHL, U. MÜLLER u. D. REINEN, Z.anorg.allg.Chem. 392 124 (1972)

[51] J.M. LONGO, L. KATZ u. R. WARD, Inorg.Chem. 4, 235 (1965)

[52] H.-J. ROTHER, A. FADINI u. S. KEMMLER-SACK, Z.anorg. allg. Chem. 463, 137 (1980)

[53] H.-J. ROTHER u. S. KEMMLER-SACK, Z.anorg.allg.Chem. 465, 179 (1980)

[54] H.-J. ROTHER, S. KEMMLER-SACK, U. TREIBER u. W.-R. CYRIS, Z.anorg.allg.Chem. 466, 131 (1980)

[55] M. HERRMANN u. S. KEMMLER-SACK, Z.anorg.allg.Chem. 469, 51 (1980)

[56] S. KEMMLER-SACK u. M. HERRMANN, Z.anorg.allg.Chem. 480, 171 (1981)

[57] T. NEGAS, R.S. ROTH, H.S. PARKER u. W.S. BROWER, J.Solid State Chem. 8, 1 (1973)

[58] A.J. JACOBSON, B.M. COLLINS u. B.E.F. FENDER, Acta Cryst. B30, 816 (1974)

[59] E.F. JENDREK, jr., A.D. POTOFF u. L. KATZ, J.Solid State Chem. 14, 165 (1975)

[60] F. GALASSO u. L. KATZ, Acta Cryst. 14, 647 (1961)

[61] J. SHANNON u. L. KATZ, Acta Cryst. B26, 102 (1970)

[62] J.P. FAYOLLE u. B. RAVEAU, Compt.Rend.Acad.Sci.Ser.C 279, 521 (1974)

[63] A. CALLAGHAN, C.W. MOELLER u. R. WARD, Inorg.Chem. 5, 1572 (1966)

[64] T.C. GIBB, R. GREATREX u. N.N. GREENWOOD, J.Chem.Soc. Dalton Trans., 1253 (1973)

[65] B.L. CHAMBERLAND, Inorg.Chem. 8, 286 (1969)

[66] R.D. SHANNON, Acta Cryst. A32, 751 (1976)

[67] T. NEGAS, J.Solid State Chem. 6, 136 (1973)

[68] A.J. JACOBSON u. A.J.W. HORROX, Acta Cryst. B32, 1003 (1976)

[69] A.J. JACOBSON, Acta Cryst. B32, 1087 (1976)

[70] M.C. SAINE, E. HUSSON u. H. BRUSSET, Spectrochim.Acta 38A, 25 (1982)

[71] U. TREIBER u. S. KEMMLER-SACK, Z.anorg.allg.Chem. 487, 161 (1982)

[72] H. TAGUCHI, J.Solid State Chem. 41, 329 (1982)

[73] P.M. RACCAH u. J.B. GOODENOUGH, J.Appl.Phys. 39, 1209 (1968)

[74] B.L. CHAMBERLAND, A.W. SLEIGHT u. J.F. WEIHER, J.Solid State Chem. 1, 506 (1970)

[75] D.C. DONOHUE, L. KATZ u. R. WARD, Inorg.Chem. 5, 335 (1966)

[76] R. GREATREX u. N.N. GREENWOOD, J.Solid State Chem. 31, 281 (1980)

[77] K. OBLÄNDER, VDI-Nachrichten v. 7.6.1974

[78] W.M. WEIGERT, E. KOBERSTEIN, E. LAKATOS u. J. HENZEL, Chem.Ing.Techn. 46, 1023 (1974)

[79] M. SHELEF, Catal.Rev. 11, 1 (1975)

[80] K. OBLÄNDER, J. ABTHOFF u. F. NUNNEMANN, "Die katalytische Nachverbrennung", Untertürkheim 1976; herausgegeben von der Daimler-Benz A.G.

[81] F.G. DWYER, Catal.Rev. 6, 261 (1972)

[82] P.C. DONOHUE u. E.L. McCANN, Mat.Res.Bull. 12, 519 (1977)

[83] M. SHELEF, R.A. DALLA BETTA u. K. OTTO, J.Inorg.Nucl. Chem. 38, 99 (1976)

[84] H. BADER u. S. KEMMLER-SACK, Z.anorg.allg.Chem. 466, 97 (1980)

[85] H.-U. SCHALLER, Wissenschaftliche Arbeit, Tübingen 1980

[86] H. KRISCHNER, "Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse", 2. Auflage, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden 1980, S. 50

[87] K. SAGEL, "Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1967

[88] Lazy Pulverix, Programme to calculate theoretical x-ray and neutron diffraction powder patterns, Geneva 1.12.1977 from K. YVON, W. JEITSCHKO u. E. PARTHÉ

[89] K. YVON, W. JEITSCHKO u. E. PARTHÉ, J.Appl.Cryst. 10, 73 (1977)

[90] G. JANDER, K.F. JAHR u. H. KNOLL, "Maßanalyse", Sammlung Göschen, Band 221/221a, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1969

[91] R.C. WEAST u. M.J. ASTLE, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 62nd edition 1981-1982, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, D-133-135

[92] F.W. KÜSTER, "Rechentafeln für die chemische Analytik", 102. Auflage, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1982, S. 198

L E B E N S L A U F

Hans-Ulrich Schaller,
geboren am 19. Januar 1957 in Stuttgart-Bad Cannstatt als erster Sohn des Verwaltungsangestellten Johann Schaller und seiner Ehefrau Martha, geb. Roth.

Schulbildung
1963 bis 1966 Grundschule in Fellbach
1966 bis 1975 Friedrich-Schiller-Gymnasium in Fellbach
Reifezeugnis vom 6. Juni 1975

Studium
Beginnend mit dem Wintersemester 1975/76 Studium der Chemie und Mathematik für das Lehramt an Gymnasien an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen.
Zwischenprüfung in Chemie am 12. Juli 1977 und in Mathematik am 5. Oktober 1977.
Wissenschaftliche Arbeit von August 1979 bis Februar 1980 mit dem Thema "Struktur und Eigenschaften von Perowskiten mit vier- und fünfwertigem Ruthenium. Verbindungen vom Typ A_2BRuO_6 und $A_3BRu_2O_9$".
Wissenschaftliche Prüfung in Chemie am 17. April 1980 und in Mathematik am 8. Mai 1981. Abschlußzeugnis vom 29. Mai 1981.
Anfertigung der Dissertation von Juni 1981 bis September 1983 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen unter Anleitung von Frau Professor Dr. S. Kemmler-Sack mit dem Thema "Über Sauerstoffperowskite mit d-Ionen unter besonderer Berücksichtigung der Edelmetalle".

Seit September 1978 verheiratet mit Eva, geb. Arnold.

Im September 1980 und Juli 1982 Geburten von zwei Söhnen.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E.Bayer, J.Gelinek, F.Gönnenwein, B.Haas, H.Hagenmaier, M.Hanack, W.Hewers, G.Jung, S.Kemmler-Sack, P.Krauß, D.Krug, U.Kunze, E.Lindner, I.-P.Lorenz, H.Meier, G.Pausewang, W.Rundel, G.Schubring, F.Seelig, H.Stegmann, J.Strähle, H.Suhr und K.-P.Zeller.